



GROUPE ENSIC – Nancy
Université de Lorraine

Filière Ingénieur des Industries Chimiques

Chimie des Ions en Solution

Unité d'enseignement Génie et Chimie Analytiques

Fabrice Mutelet
Cornélius Schrauwen
Olivier Herbinet

Sommaire général

Intérêt de la chimie des ions en solution pour les procédés	5
Activité – Coefficient d'activité	9
Solutions aqueuses et non aqueuses : Généralités, pH des solutions	37
Réactions de précipitation	65
Electrodes	79
Réactions d'oxydo-réduction	101
La complexation	115

Intérêt de la chimie des ions en solution pour les procédés

La chimie des ions en solution intervient dans de nombreux aspects des procédés industriels. La compréhension de cette chimie est cruciale pour l'optimisation des rendements, la préservation de l'environnement, la qualité des produits, et la sécurité. Cette introduction a pour but de montrer quelques exemples où la chimie des ions en solution est indispensable à la maîtrise du procédé.

1. Contrôle du pH et des équilibres acido-basiques

Le pH est une grandeur opérationnelle clé qui va permettre de contrôler des paramètres comme le rendement d'une réaction, la cinétique, la stabilité d'une formulation. Les applications sont nombreuses. On peut citer par exemple le domaine du traitement de l'eau avec la neutralisation des effluents qui proviennent des procédés, le contrôle des réactions de synthèse pour la chimie fine et la pharmacie, la stabilité des formulations (synthèse des polymères, fabrication des peintures, des cosmétiques).

Dans l'industrie, l'approximation des solutions idéales est rarement utilisée car elle ne donne pas des résultats suffisamment fiables. Ainsi les grandeurs thermodynamiques sont exprimées en fonction des activités. Le pH est donc calculé à partir de l'activité des protons (et non la concentration) à l'aide de l'expression $pH = -\log(a_{H^+})$. L'utilisation de la concentration à la place de l'activité peut conduire à une dégradation des performances du procédé, des problèmes de corrosion, etc...

2. Précipitation, solubilité et cristallisation

De nombreux procédés font appel à la cristallisation qui est une étape de séparation permettant l'obtention d'une substance sous forme de cristaux. Par exemple pour la production de sels inorganiques, pour la chimie minérale et pour les procédés hydrométallurgiques (précipitation sélective des métaux). Une autre application pour les procédés est la maîtrise de la précipitation du carbonate de calcium dans les chaudières utilisées pour générer de la vapeur. La formation de tartre peut conduire à l'obstruction des conduites et réduit les performances énergétiques de ces systèmes (résistance au transfert de chaleur).

La propriété thermodynamique clef est le produit de solubilité, K_s , qui est un produit d'activités. La solubilité d'une espèce dépend du K_s , mais aussi de la présence d'autres ions que ceux de l'espèce qui précipite au travers d'un paramètre qui s'appelle la force ionique, I , et qui intervient dans le calcul de l'activité.

3. Procédés électrochimiques

La chimie des ions en solution est au cœur des procédés électrochimiques. Les applications sont nombreuses : les réactions d'électrolyse, les batteries pour le stockage de l'énergie, les procédés d'électrodéposition, les capteurs électrochimiques (dont font partie les électrodes).

L'équation clef est le potentiel de Nernst qui permet de calculer le potentiel d'un couple rédox à partir des activités des espèces : $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{réd}}^y}{a_{\text{ox}}^x} \right)$ pour une réaction du type $x \text{ Ox} + n e^- = y \text{ Réd}$. Dans l'industrie, c'est toujours l'activité qui est utilisée pour obtenir une valeur de potentielle fiable.

4. Corrosion et protection des matériaux

La corrosion est un problème majeur pour les procédés car elle entraîne des coûts de maintenance énorme. La compréhension des phénomènes physico-chimique permet d'orienter le choix des matériaux et des inhibiteurs de corrosions. Les potentiels de corrosion dépendent de l'activité au travers de l'équation de Nernst.

5. Traitement de l'eau et des effluents aqueux

En plus du contrôle du pH , la chimie des ions en solution intervient dans les procédés de coagulation, les échanges d'ions (résines) et les osmose inverses (séparations membranaires). Ces procédés peuvent être utilisés pour générer de l'eau déminéralisée qui fait partie des utilités couramment rencontrée dans l'industrie (par exemple pour générer de la vapeur) et pour le traitement d'effluents en sortie de procédés. La compréhension des réactions ioniques est cruciale pour le contrôle de l'efficacité du traitement, l'optimisation de la consommation des réactifs, la durabilité des équipements (changer une résine échangeuse d'ions coûte très cher) et la conformité des rejets.

6. Chimie des formulations

Les secteurs concernés sont variés : synthèse des détergents, des cosmétiques, des peintures, des encres, des additifs industriels. La chimie des ions joue un rôle crucial pour tout ce qui est relatif à la stabilité des formulations, les propriétés tensioactives, les forces électrostatiques, qui peuvent influencer la viscosité, la stabilité, et les phénomènes aux interfaces (émulsion, mousse...)

7. Modélisation, simulation et pilotage des procédés dans l'industrie

Les logiciels du commerce tels que Aspen, Prosim, ProII, permettent de réaliser des simulations. Ces simulations reposent sur des modèles qui sont principalement constitués de bilans (bilan sur la conservation des espèces, électroneutralité) et de constantes thermodynamiques. Il s'agit des mêmes équations que celle qui sont utilisées dans le cours de chimie des ions en solution. Il est donc possible de réaliser son propre code pour faire la résolution numérique d'un problème de chimie des ions en solution.

Ces simulateurs utilisent tous sans exception les activités des espèces pour obtenir des résultats fiables. Cela nécessite le calcul de **coefficients d'activité** pour corriger les concentrations des espèces : $a_i = \gamma_i \times C_i$. Le coefficient d'activité, γ_i , doit être vu comme un coefficient de correction permettant de prendre en compte la non-idéalité des solutions ioniques en raison des fortes interactions électrostatiques entre espèces ioniques.

Il existe plusieurs modèles pour le calcul des coefficients d'activité : Debye-Hückel, Pitzer, NRTL-Electrolyte. Dans le cours de chimie des ions en solution, seul le modèle de Debye-Hückel sera abordé.



GROUPE ENSIC – Nancy
Université de Lorraine

Filière Ingénieur des Industries Chimiques

Chimie des Ions en Solution

Activité – Coefficient d'Activité

Olivier Herbinet

SOMMAIRE

Activité – Coefficient d'activité

1. Introduction

- 1.1. Intérêt de l'activité
- 1.2. Nature des interactions dans une solution électrolytique
- 1.3. Conséquence des interactions électrostatiques sur la liberté des ions

2. Généralités sur les interactions moléculaires

- 2.1. Interactions entre ions
- 2.2. Interactions entre ions et dipôles
- 2.3. Interactions entre dipôles
- 2.4. Forces de répulsion
- 2.5. Récapitulatif

3. Rappels : potentiel chimique

4. Notion d'activité – activité d'un électrolyte

- 4.1. Relation entre activité et potentiel chimique
- 4.2. Activité d'une solution électrolytique

5. Coefficient d'activité

- 5.1. Solution idéale – Solution réelle
- 5.2. Coefficient d'activité
- 5.3. Choix de l'état de référence

6. Propriétés des solutions diluées – interactions ioniques en solutions diluées

- 6.1. Théorie de DEBYE et HÜCKEL
- 6.2. Notion de force ionique
- 6.3. Formule de DEBYE et HÜCKEL
- 6.4. Coefficient d'activité moyen
- 6.5. Comparaison avec les mesures expérimentales de coefficient d'activité

7. Conséquences pratiques et applications

- 7.1. Loi d'action des masses
- 7.2. Applications

1. Introduction

1.1. Intérêt de l'activité

Pour illustrer l'importance de la notion d'activité, prenons l'exemple du calcul du **pH** d'une solution d'acide chlorhydrique. Pour une concentration en acide de 5.10^{-4} mol.L⁻¹, le **pH** calculé en utilisant la relation **pH** = $-\log[H^+]$ donne une valeur de 3,3 qui correspond bien à la valeur donnée par un pH-mètre correctement étalonné. Par contre, si la concentration est plus forte (par exemple 5.10^{-2} mol.L⁻¹, le **pH** calculé est de 1,3 alors que la valeur mesurée par un pH-mètre correctement étalonné est de 1,4.

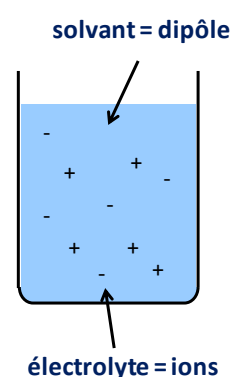
On constate qu'il y a un écart entre le **pH** calculé et le **pH** mesuré pour les concentrations importantes. Il apparaît donc nécessaire de prendre en compte cet écart lorsqu'on utilise la relation **pH** = $-\log[H^+]$ pour calculer le **pH**.

Cet écart est dû aux interactions impliquant les ions dans la solution. On utilisera donc à la place de la concentration l'activité qui permet de prendre en compte l'écart observé à cause de ces interactions.

1.2. Nature des interactions dans une solution électrolytiques

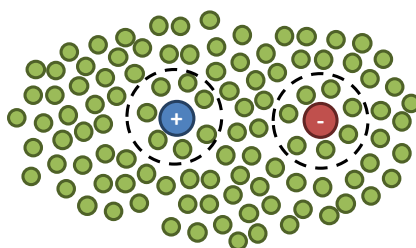
Les interactions présentes dans les solutions ioniques (également appelées solutions électrolytiques) sont de différentes natures. Généralement une solution électrolytique est constituée d'un solvant (polaire ou apolaire) et d'un électrolyte (partiellement ou totalement dissocié en ions). Ainsi les interactions présentes dans une solution sont des interactions :

- dipôle-dipôle
- dipôle-ion
- ion-ion



1.3. Conséquence des interactions électrostatiques sur la liberté des ions

A cause des interactions électrostatiques dans les solutions électrolytiques, la liberté des ions est limitée. Localement, on a un écart à l'électro-neutralité, mais globalement l'électro-neutralité est respectée. Lorsqu'un ion se déplace dans la solution, il faut que les ions se réorganisent pour conserver l'électro-neutralité globale. Cette réorganisation des ions entraîne une limitation de leur liberté au sein de la solution.



La limitation de la liberté des ions entraîne une diminution de leur réactivité. Pour prendre en compte cette réactivité moindre on utilise l'activité à la place de la concentration. On peut donc voir l'activité comme la concentration « des espèces actives ».

2. Généralités sur les interactions moléculaires

Les forces d'attraction qui s'exercent entre molécules décroissent avec la distance r qui les sépare. D'une manière générale, l'expression de ces forces fait intervenir un terme en $1/r^n$ qui traduit cette décroissance, et la valeur numérique du paramètre n varie selon le type de système considéré. Cette valeur a une grande importance car elle représente la rapidité de cette décroissance lorsque la distance intermoléculaire r augmente. Il est bien évident que la distance r ne peut pas s'annuler et qu'il existe des forces de répulsion qui deviennent importantes lorsque la distance r devient très faible.

L'énergie associée à ces forces d'interactions moléculaires est égale, au signe près, à l'énergie à fournir au système pour rompre l'association en éloignant les molécules l'une de l'autre jusqu'à l'infini. Lorsque des associations se forment entre molécules, on dit qu'il s'agit de liaisons "à faible énergie" (souvent moins de 50 kJ.mol^{-1}) par opposition aux liens covalents qui existent entre atomes à l'intérieur des molécules et qui sont considérés comme des liens "de forte énergie" (plusieurs centaines de kJ.mol^{-1}).

Les forces mises en jeu sont toujours d'origine électrostatique et peuvent conduire à des interactions entre deux ions, un ion et un dipôle ou encore entre deux dipôles.

2.1. Interactions entre ions

Elles interviennent dans les solutions salines et jouent un rôle très important dans les solutions poly-électrolytes. Le résultat est donné par la loi de Coulomb :

$$F_r = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1)$$

Les forces (attractives ou répulsives) varient donc en $1/r^2$ et par conséquent l'énergie d'interaction U_r (énergie potentielle), qui est du signe opposé, varie en $1/r$.

Remarque : Dans les solutions aqueuses, les forces d'attraction sont beaucoup plus faibles que dans le vide car la permittivité relative ou constante diélectrique $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$

de l'eau est particulièrement élevée ($\epsilon_r = 78,5$ à 25°C). Les forces d'interactions entre ions sont donc beaucoup plus faibles que dans la plupart des autres liquides ce qui confère à l'eau, utilisée comme solvant, un pouvoir dissociant très intéressant.

2.2. Interactions entre ions et dipôles

De nombreuses molécules possèdent un moment dipolaire, généralement par suite de la présence de groupements polaires comme les groupements hydroxyle ou carbonyle:



a. Dipôles mobiles

La plupart des solvants (en particulier ceux qui sont dits polaires) sont constitués par des molécules possédant un moment dipolaire. Celles-ci subissent des attractions de la part des ions présents en solution qui peuvent ainsi s'associer avec des molécules de solvant et influent en outre sur leur orientation. Ces phénomènes font partie de ce que l'on appelle *la solvation des ions*. La molécule d'eau, en particulier, possède un moment dipolaire important, orienté comme l'indique la figure 2.1 :

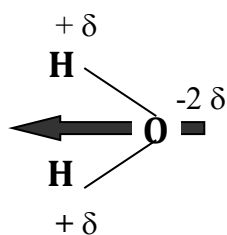


Figure 2.1

Lorsqu'elles sont à proximité d'un cation, les molécules d'eau ont tendance à s'y associer et à s'orienter comme l'indique la figure 2.2 (les molécules d'eau sont représentées par un trait coudé) :

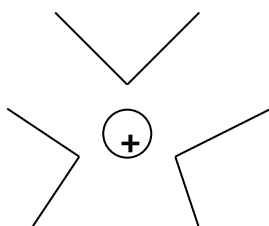


Figure 2.2

Cet effet est d'autant plus important que le champ électrique est plus élevé et il se produit donc en particulier au voisinage de la surface des petits ions. Ainsi, l'ion Li^+ , dont le rayon est faible, retient beaucoup mieux les molécules d'eau que l'ion K^+ dont le rayon est beaucoup plus important. Cet effet se traduit par une incidence non négligeable sur la conductivité.

L'énergie U_r associée à ces interactions varie en $1/r^4$.

b. Dipôles induits

Certains liquides comme les alcanes, sont extrêmement peu polaires et il existe des molécules comme CCl_4 , dont le moment dipolaire est rigoureusement nul. Cependant, il est possible de montrer que des interactions peuvent se produire entre des ions et des molécules considérées a priori comme apolaires. L'origine de ce phénomène tient à la polarisabilité des molécules. En effet, en présence d'un champ électrique, le nuage électronique est susceptible de se déformer et le barycentre des charges négatives cesse alors de correspondre avec celui des charges positives : la molécule acquiert ainsi un moment dipolaire que l'on dit *induit* (par le champ électrique) et qui est dirigé dans le sens du champ. Lorsque la molécule s'approche suffisamment près d'un ion, elle se polarise sous l'effet de son champ électrique et, par voie de conséquence, elle subit une attraction de la part de cet ion.

L'énergie U_r associée à ce type d'interaction varie en $1/r^5$.

2.3. Interactions entre dipôles

Les interactions dipôle-dipôle ont également des origines variées. Les forces qui leur sont associées sont, en général, désignées globalement sous le nom de forces de VAN DER WAALS.

a. Dipôles permanents mobiles

Dans le cas des molécules polaires, l'attraction entre dipôles est à l'origine de la cohésion de la phase liquide ainsi que des forces de tension superficielle. Ces interactions entre dipôles ont été étudiées par le physicien KEESOM.

L'énergie U_r qui leur est associée varie en $1/r^6$.

Un cas particulier important est la liaison hydrogène qui est l'une des plus fortes parmi ces interactions. Elle s'exerce entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène lui-même lié à un autre atome électronégatif (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le fluor).

b. Dipôle permanent et dipôle induit

Le passage d'une molécule polaire à côté d'une autre molécule (polaire ou non) a pour effet d'induire un moment dipolaire supplémentaire par action du champ électrique sur le nuage électronique. Ce type d'interactions a été étudié par le physicien DEBYE.

L'énergie U_r qui leur est associée varie également en $1/r^6$.

c. Interactions entre dipôles instantanés

Les forces énumérées dans les paragraphes précédents permettent de comprendre le comportement de nombreux systèmes physiques, mais ne permettent pas de justifier la cohésion des phases condensées liquides ou solides formées de molécules apolaires comme le benzène ou le tétrachlorure de carbone. L'explication a été fournie par le physicien LONDON et c'est pourquoi les forces qui y sont associées portent le nom de forces de LONDON.

Cette explication repose sur le principe suivant : dans une molécule apolaire comme CCl_4 , la répartition électronique n'est symétrique qu'en moyenne au cours du temps et chaque molécule peut donc posséder un moment dipolaire à un instant donné; c'est pourquoi on parle de dipôles instantanés. Pendant leur brève durée d'existence, ces

dipôles s'attirent mutuellement et peuvent même induire d'autres dipôles avec lesquels ils interagissent également.

L'énergie U_r qui leur est associée varie également en $1/r^6$.

2.4. Forces de répulsion

Les molécules peuvent se rapprocher mais elles ne peuvent s'interpénétrer. Il existe donc des forces de répulsion. Il est possible de montrer que les potentiels répulsifs décroissent très rapidement avec la distance et sont bien représentés par des expressions allant de $1/r^9$ jusqu'à $1/r^{15}$. On choisit usuellement de les représenter par un terme en $1/r^{12}$.

2.5. Récapitulatif

Dans le tableau ci-dessous se trouvent les différents types d'interactions qu'on trouve dans les solutions électrolytiques.

Tableau 2.1 : Différents types d'interactions dans les solutions électrolytiques.

Type d'Interaction	Énergie qui varie en
Dipôles Permanents	$1/r^6$
Dipôles Permanents + Dipôles Induits	$1/r^6$
Dipôles Instantanés	$1/r^6$
Ions + Dipôles Induits	$1/r^5$
Ions + Dipôles Permanents	$1/r^4$
Ions	$1/r$

3. Rappels : potentiel chimique

Pour un système contenant i constituants, la variation d'enthalpie libre dG s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i g_i dn_i \quad (2)$$

avec : $g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

g_i est généralement noté μ_i et correspond au potentiel chimique du corps i . C'est une grandeur molaire partielle. Elle correspond à la variation d'enthalpie libre du système lorsque l'on ajoute une mole de i , T , P et n_j étant maintenus constants. A température et pression constante, $dG = \sum_i g_i dn_i$ et si le système est à l'équilibre thermodynamique ($dG = 0$) on aura : $\sum_i g_i dn_i = 0$.

Remarque : Dans le cas d'une solution électrolytique $\mu = v^+ \mu^+ + v^- \mu^-$ ou $g = v^+ g^+ + v^- g^-$ avec μ (ou g) le potentiel chimique de l'électrolyte et μ^+ (ou g^+) et μ^- (ou g^-) représentent, respectivement, les potentiels chimiques du cation et de l'anion. v^+ et v^- représentent, respectivement, le nombre de cations et d'anions résultant de la dissociation de l'électrolyte.

Exemple : $BaCl_2$: $\mu_{BaCl_2} = \mu_{Ba^{2+}} + 2\mu_{Cl^-}$

4. Notion d'activité – activité d'un électrolyte

4.1. Relation entre activité et potentiel chimique

En milieu liquide, chaque molécule est soumise, comme cela a été vu précédemment, à de nombreuses interactions avec l'ensemble de ses voisins. L'enthalpie libre de chaque constituant dépend alors, non seulement de la nature de ce constituant mais également de son environnement. Ainsi, le potentiel chimique d'un composé n'est pas le même lorsqu'il est dissout dans l'eau ou dans un alcool et il dépend également de sa concentration. LEWIS a développé une thermodynamique des solutions en utilisant, les potentiels chimiques. Il a introduit, pour cela, une notion nouvelle : *l'activité*.

L'activité a_i d'une espèce chimique pure ou d'un constituant d'une solution se définit à partir du potentiel chimique μ_i , par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(a_i) \quad (3)$$

μ_i^* représente le potentiel chimique du composé i dans un état de référence choisi arbitrairement, mais tel que $a_i = 1$ dans cet état. Les états de référence des phases condensées seront précisés plus loin.

4.2. Activité d'une solution électrolytique

a. Expression de la concentration ionique moyenne dans une solution d'électrolyte

Considérons un électrolyte donnant v^+ cations et v^- anions, soit : $v = v^+ + v^-$ ions. La concentration et la molalité¹ des cations et anions sont données en fonction de la concentration (c) et la molalité (m) de l'électrolyte par :

¹ On rappelle que la molalité m_i d'un constituant i correspond au nombre de mole de ce constituant par kg de solvant (mol.kg⁻¹)

$$\begin{cases} m^+ = v^+ m \\ c^+ = v^+ c \end{cases} \quad \begin{cases} m^- = v^- m \\ c^- = v^- c \end{cases} \quad (4)$$

En revanche, pour les fractions molaires : $x^+ \neq v^+ x$ et $x^- \neq v^- x$.

Dans les 3 échelles, les concentrations ioniques moyennes sont définies par :

$$\begin{cases} x_{\pm} = [(x^+)^{v^+} (x^-)^{v^-}]^{1/v} \\ m_{\pm} = [(m^+)^{v^+} (m^-)^{v^-}]^{1/v} \\ c_{\pm} = [(c^+)^{v^+} (c^-)^{v^-}]^{1/v} \end{cases} \quad (5)$$

Par ailleurs, le passage de $x_{\pm}$ et $c_{\pm}$ à $m_{\pm}$ pourra s'effectuer à travers les relations suivantes :

$$x_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{v m + 1/M_1} \quad (6)$$

$$c_{\pm} = \frac{m_{\pm} d}{1 + m M_2} \quad (7)$$

où d représente la densité de la solution, m la molalité de la solution, M_1 la masse molaire du solvant et M_2 la masse molaire du soluté.

Exemples :

- $HCl = H^+ + Cl^-$ de molalité m et avec $v^+ = 1, v^- = 1, m^+ = m, m^- = m$
 $\rightarrow m_{\pm} = [(m)^1 (m)^1]^{1/2} = m$
- $BaCl_2 = Ba^{2+} + 2Cl^-$ de molalité m et avec $v^+ = 1, v^- = 2, m^+ = m, m^- = 2m$
 $\rightarrow m_{\pm} = [(m)^1 (2m)^2]^{1/3} = 4^{1/3} m$
- $Mg_3(PO_4)_2$ de molalité m dans une solution de Na_3PO_4 de molalité m'
 $v^+ = 3, v^- = 2, m^+ = 3m, m^- = 2m + m'$
 $\rightarrow m_{\pm} = [(3m)^3 (2m + m')^2]^{1/5}$

b. Activité de l'électrolyte et activité moyenne

Les mesures physiques ne peuvent s'effectuer que sur des assemblages neutres d'ions et pas sur les ions eux-mêmes. Les grandeurs de formation des ions hydratés sont en fait relatives et obtenues en posant conventionnellement les valeurs $\Delta_f H^0$ et $\Delta_f G^0$ de $H^+(aq)$ égales à zéro. L'impossibilité de séparer les ions de charges opposées conduit donc à introduire la notion d'activité moyenne notée $a_{\pm}$.

L'activité d'un électrolyte peut se mettre sous la forme :

$$a_{\text{électrolyte}} = a_+^{v^+} a_-^{v^-} \quad (8)$$

où a_+ et a_- sont les activités individuelles des ions.

Exemple : $a_{BaCl_2} = a_{Ba^{2+}} a_{Cl^-}^2$

D'une manière générale, l'activité ionique moyenne $a_{\pm}$ s'écrit à partir de la relation :

$$a_{\pm} = (a_+^{v^+} a_-^{v^-})^{1/v} = (a_{\text{électrolyte}})^{1/v} \quad (9)$$

avec $v = v^+ + v^-$

Exemple : $a_{\pm} = (a_{Ba^{2+}} a_{Cl^-}^2)^{1/3} = (a_{BaCl_2})^{1/3}$

Le potentiel chimique d'un électrolyte peut donc s'écrire :

$$\mu_{\text{électrolyte}} = \mu^* + RT \ln(a_{\text{électrolyte}}) = \mu^* + RT \ln(a_+^{v^+} a_-^{v^-}) = \mu^* + vRT \ln(a_{\pm}) \quad (10)$$

5. Coefficient d'activité

5.1 - Solution idéale – Solution réelle

Une solution est dite *idéale* si le potentiel chimique μ_i est donné par la relation :

$$\mu_i = \mu^* + RT \ln(x_i) \quad (11)$$

où x_i représente la fraction molaire (ou titre molaire) de l'espèce i .

Lorsque l'on a à faire à des solutés neutres (solutions non-électrolytiques), leur influence sur le solvant ne s'exerce qu'à courte distance (cf. §1), et on peut admettre que les lois des solutions diluées (solutions idéales) resteront applicables jusqu'aux environs de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui correspond à une distance moyenne entre particules de l'ordre de 1.5 nm).

Par contre, lorsque l'on a affaire à des solutés ioniques (solutions électrolytiques), l'effet du champ électrique s'exerce sur plusieurs nanomètres et il faut descendre à des concentrations inférieures à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (dans l'eau) pour que l'on puisse considérer les interactions entre ions comme négligeables (cf. § I). Dans ce cas, il est impératif de prendre en compte la relation (3) au lieu de la relation (11).

5.2. Coefficient d'activité

Pour tenir compte de l'écart entre l'état réel du corps dissous et son état hypothétique idéal on définit un coefficient γ pour relier l'activité du constituant i (état réel) avec l'état physique du constituant i dans le cas idéal selon :

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (12)$$

Selon le système étudié, X_i pourra être la fraction molaire, la molalité ou encore la concentration. La solution idéale définie précédemment (équation 11) correspond à $\gamma = 1$.

Remarques :

- La notation utilisée dans ce cours, pour exprimer le coefficient d'activité, est γ mais en chimie des solutions et en électrochimie on pourra rencontrer le symbole f .
- Par analogie avec l'activité ionique moyenne $a_{\pm}$, on définit le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$. Ce coefficient d'activité est directement accessible par l'expérience (cf. TP).
- Le terme $RT\ln(\gamma_i)$ intervenant dans l'expression du potentiel chimique apparaît donc comme un terme correctif pour tenir compte des différentes interactions existantes entre les particules de la solution (molécules et ions) et traduire ainsi l'écart à l'idéalité.

5.3. Choix de l'état de référence

Jusqu'à présent, nous avons considéré l'état de référence (noté μ^*) sans le définir concrètement. En réalité, le choix de cet état de référence dépend de la nature des espèces en présence. Dans le cas des solutions ioniques on distingue généralement l'état standard du soluté et du solvant.

- Pour le soluté i , l'état standard est l'état (hypothétique) "*soluté i dans une solution binaire idéale (dans le même solvant) définie dans l'échelle des molalités, sous la pression standard P° et de composition $m_i/m_i^0 = 1$* ". On le notera $\mu_i^0(T)$ où T est la température de la solution et le symbole 0 désigne la pression de référence (soit 1atm avant 1982 et 1 bar depuis 1982).
- Pour le solvant, l'état standard est le corps pur, à l'état liquide, à la même température que la solution, sous la pression standard P° et défini dans l'échelle des fractions molaires.

Remarques :

- On suppose que les phases condensées dépendent peu de la pression et donc $\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^0(T)$.
- Il découle de la définition de l'état de référence pour le soluté que $\mu_i^0(T)$ dépend de la nature du solvant.

- En solution aqueuse suffisamment diluée, on pourra confondre molalité et molarité.
- Comme pour l'activité ionique moyenne $a_{\pm}$, on définit un coefficient d'activité moyen que l'on peut exprimer dans les trois échelles (fraction molaire (x), concentration (c) et molalité (m)) selon :

$$a_{\pm}^{(x)} = \gamma_{\pm} x_{\pm}, \quad a_{\pm}^{(c)} = \gamma_{\pm} c_{\pm}, \quad a_{\pm}^{(m)} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (13)$$

avec :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-})^{1/v} \quad (14)$$

6. Propriétés des solutions diluées – interactions ioniques en solutions diluées

6.1. Généralités sur la théorie de DEBYE et HÜCKEL

La théorie de DEBYE et HÜCKEL s'applique au cas des électrolytes forts, c'est-à-dire des électrolytes entièrement dissociés (ionisés), ce qui suppose que tous les ions sont séparés et libres de se mouvoir indépendamment les uns des autres. On doit pourtant se rappeler qu'il existe des forces d'interaction entre les ions (§ I) du fait de leur charge électrique et que deux ions de même signe se repoussent alors que deux ions de signe opposé doivent s'attirer. En fait, on peut penser que le rôle des forces électriques tend effectivement à créer des paires d'ions constituées de deux ions de signes opposés. Il s'agit d'une liaison purement électrostatique qui ne doit pas être confondue avec un lien de covalence. Lorsqu'une paire d'ions a été formée, elle est environnée de molécules de solvant et subit donc en permanence des séries de chocs dus aux mouvements incessants des molécules de liquide. Pour qu'une paire d'ions ait une durée de vie notable, il faut que la force d'attraction qui s'exerce entre les ions soit suffisante pour que l'énergie nécessaire pour rompre leur association soit nettement supérieure à l'énergie cinétique moyenne des molécules de solvant. Ceci se produit dans de nombreux solvants organiques. En revanche, dans l'eau les forces d'attraction sont considérablement affaiblies parce que la permittivité qui intervient directement dans la loi de Coulomb y est remarquablement élevée (équation 1). De ce fait, l'énergie d'attraction correspondant à une paire d'ions dans l'eau est à peine supérieure à l'énergie d'agitation thermique et elle ne peut avoir une durée de vie notable. On peut donc considérer qu'il n'y a pas de paires d'ions en milieux aqueux si ce n'est en milieu salin concentré.

Le calcul théorique de DEBYE et HÜCKEL traduit le compromis qui existe entre énergie thermique et énergie électrostatique. Il implique un certain nombre d'approximations qui ne sont justifiées que lorsque l'on a affaire à des *solutions diluées*. C'est pourquoi la formule finalement obtenue ne peut être utilisée que dans le domaine des solutions diluées.

Il faut donc retenir que :

- Si les ions sont effectivement libres en solutions diluées, cette liberté est toutefois limitée et ne permettrait pas, par exemple, l'accumulation de plusieurs ions de même signe dans un domaine restreint.
- Plus généralement, le jeu des forces électriques impose que tout domaine assez vaste pour contenir quelques dizaines d'ions ne peut s'écarter très sensiblement de l'électroneutralité globale. En d'autres termes, un cation a toujours plus de chance d'avoir pour voisin un anion qu'un autre cation, et, si l'on s'intéresse à un domaine suffisamment vaste autour de cet ion, son environnement doit comporter un excédent d'anion qui compense exactement sa propre charge positive.
- La conséquence de cette organisation est que chaque ion sera moins libre qu'une particule neutre de même taille. Sa réactivité sera donc affaiblie et ceci se traduira par le fait que l'activité sera inférieure à la concentration, la molalité ou la fraction molaire associée au cas de la solution idéale ($\gamma < 1$).

6.2 – Notion de force ionique

Une caractéristique importante du problème qui vient d'être abordé est que tout ion sera affecté par l'ensemble des ions qui constituent son voisinage (interactions électrostatiques).

Les corrections à effectuer devront donc faire intervenir l'ensemble des espèces chargées présentes dans la solution et aucun ion ne pourra plus être considéré comme "spectateur".

Ceci se retrouve dans le calcul de Debye et Hückel et conduit à introduire un nouveau paramètre I appelé *force ionique* définie par :

$$I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2 \quad (15)$$

c_i représente la concentration de l'espèce i (en mol.L⁻¹) et z_i la charge de l'ion correspondant.

Exemples :

Solution de $NaCl$ de concentration c (mol.L ⁻¹)	$I = \frac{1}{2}(c + c) = c$
Solution de Na_2SO_4 de concentration c (mol.L ⁻¹)	$I = \frac{1}{2}(2c + 4c) = 3c$
Solution de Na_3PO_4 de concentration c (mol.L ⁻¹)	$I = \frac{1}{2}(3c + 9c) = 6c$
Solution de $CaCl_2$ de concentration c (mol.L ⁻¹)	$I = \frac{1}{2}(4c + 2c) = 3c$
Solution de $ZnSO_4$ de concentration c (mol.L ⁻¹)	$I = \frac{1}{2}(4c + 4c) = 4c$
Solution de $ZnSO_4$ (c) et de Na_2SO_4 (c') (mol.L ⁻¹)	$I = \frac{1}{2}(4c + 4c + 2c' + 4c') = 4c + 3c'$

Remarques :

- Influence très forte des ions polychargés (z_i^2)
- $I = c$ pour des électrolytes (1-1) monovalents (type $NaCl$)

6.3 - Formule de DEBYE et HÜCKEL

Pour tenir compte de l'environnement ionique de chaque soluté i , il faut introduire un terme correctif γ_i (ou f_i), appelé coefficient d'activité. Les calculs théoriques de DEBYE et HÜCKEL ont conduit à une expression qui permet le calcul des coefficients d'activité lorsque la force ionique est connue.

Hypothèses de base de la théorie de DEBYE et HÜCKEL

- L'électrolyte est entièrement dissocié.
- Les ions sont supposés être des sphères rigides conductrices, chargées.
- On remplace le solvant par un milieu continu de constante diélectrique ϵ_r . On néglige donc l'action du solvant sur le soluté et les interactions possibles entre ions et molécules de solvant. Seules les interactions entre ions (§ 1.1.a) et les répulsions (§ 1.1.d) seront considérées.
- La densité de charge est supposée être une fonction continue de la distance à l'ion central.

- On suppose que l'énergie d'attraction électrostatique est très inférieure à l'énergie d'agitation thermique (pas de paires d'ions), c'est-à-dire que les ions sont à des distances suffisamment grandes. Cette approximation se justifie si la solution est suffisamment diluée, c'est-à-dire lorsque les distances inter ioniques sont grandes. On voit dès à présent que la théorie de DEBYE et HÜCKEL ne sera valable que pour les solutions très diluées.

La théorie de DEBYE et HÜCKEL conduit à l'expression suivante :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Bz_i^2\sqrt{I/c_0}}{1 + Aa\sqrt{I/c_0}} \quad (16)$$

avec :

$$A = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon_r T}} \text{ et } B = \frac{1,826 \cdot 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \quad (17)$$

ϵ_r : permittivité relative (ou constante diélectrique = ϵ/ϵ_0) du solvant pur. Dans l'eau à 25°C, ϵ_r vaut 78,54.

T : température (K)

c_0 : 1 mol.L⁻¹

I : force ionique (mol.L⁻¹).

a : distance minimale d'approche (m)

a correspond à la distance d'équilibre entre l'ion central et les ions de l'atmosphère ionique (distance minimum d'approche). On peut obtenir une valeur approchée de a en faisant la somme des rayons du cation et de l'anion. Le tableau 1 donne les rayons ioniques de quelques ions.

Tableau 6.1 : Rayons ioniques en nanomètre de quelques ions.

Cations	Li ⁺	0,078	Na ⁺	0,098	K ⁺	0,133	Ca ²⁺	0,106
Anions	F ⁻	0,133	Cl ⁻	0,181	Br ⁻	0,196	I ⁻	0,220

Dans le cas de l'eau à la température de 25°C, la constante diélectrique (ϵ_r) vaut 78,54 et les paramètres A et B ont pour valeur :

$A = 3,286 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ et $B = 0,5092 \approx 0,51$, ce qui conduit à :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{0,51z_i^2\sqrt{I/c_0}}{1 + 3,286 \cdot 10^9 a\sqrt{I/c_0}} \quad (18)$$

Le tableau 1 montre que dans le cas des ions simples, la somme des rayons ($r^+ + r^-$) reste comprise entre 0,2 nm et 0,4 nm. On peut donc utiliser en première approximation la valeur $a=0,3 \text{ nm}$.

L'équation complète (16) reste valable pour des forces ionique $I < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à 25°C. Pour des forces ioniques très faibles ($I < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) l'expression du coefficient d'activité dans l'eau à 25°C peut se simplifier pour donner :

$$\log(\gamma_i) = -0,51z_i^2\sqrt{I/c_0} \quad (19)$$

Cette expression représente **la loi limite de DEBYE et HÜCKEL**.

Remarques sur la formule de DEBYE et HÜCKEL :

- La valeur du logarithme est toujours négative et donc le coefficient d'activité γ_i donné par la formule est toujours inférieur à 1.
- Au sein d'une solution, les ions ayant une même charge en valeur absolue sont caractérisés par des coefficients d'activité ayant la même valeur. Ceci se traduit par le fait que le coefficient d'activité ne dépend non de la concentration de l'ion considéré mais de la force ionique, c'est-à-dire de tous les autres ions présents.
- Le coefficient d'activité d'un ion polychargé est beaucoup plus faible que celui d'un ion mono-chargé appartenant à la même solution.
- γ_i est déterminé dans la théorie de DEBYE et HÜCKEL par rapport à l'échelle des x_i (fractions molaires).

6.4. Coefficient d'activité moyen (pratique)

Pour un électrolyte qui donne v^+ cations et v^- anions de charge z^+ et z^- , et compte tenu de (14) et de $v^+z^+ + v^-z^- = 0$ (neutralité électrique), on peut déduire des relations (18) et (19) :

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{B|z^+z^-|\sqrt{I/c_0}}{1 + Aa\sqrt{I/c_0}} \quad (20)$$

$$\log(\gamma_{\pm}) = -0,51|z^+z^-|\sqrt{I/c_0} \quad (21)$$

6.5 - Comparaison avec les mesures expérimentales de coefficient d'activité

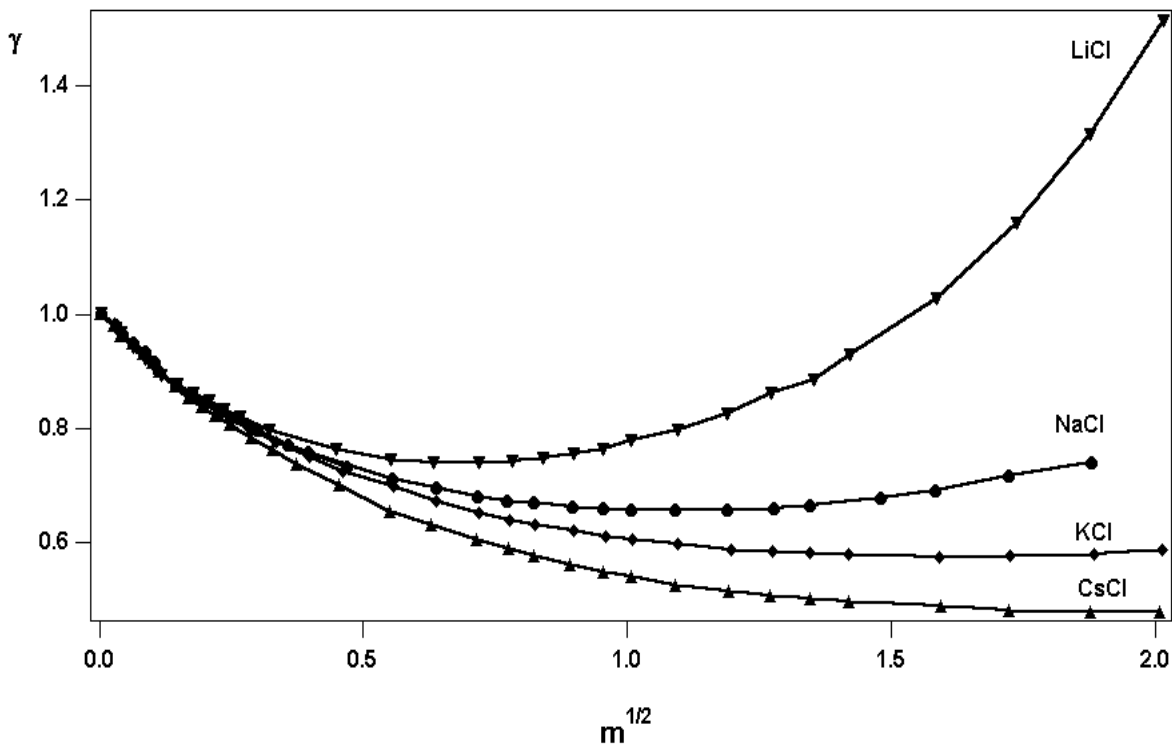


Figure 6.1: Evolution du coefficient d'activité $\gamma_{\pm}$ en fonction de $\sqrt{m}$ pour plusieurs électrolytes 1:1.

- $\gamma_{\pm}$ diminue quand m augmente, passe généralement par un minimum avant de remonter, parfois plus haut que 1.

- Aux faibles valeurs de m , les $\gamma_{\pm}$ sont très voisins pour un même type d'électrolyte (ici électrolyte 1:1) ce qui est compatible avec la loi limite de Debye et Hückel qui ne dépend que de la force ionique.
- Pour des concentrations (ou molalités) plus importantes, la formule complète doit être prise en compte (*cf. figure 6.2*).
- Pour un électrolyte (2-2), les $\gamma_{\pm}$ sont beaucoup plus faibles que pour des électrolytes monovalents (*cf. figure 6.3*). Cet effet est également compatible avec la relation de DEBYE et HÜCKEL à grande dilution (rôle de $|z^+ z^-|$).

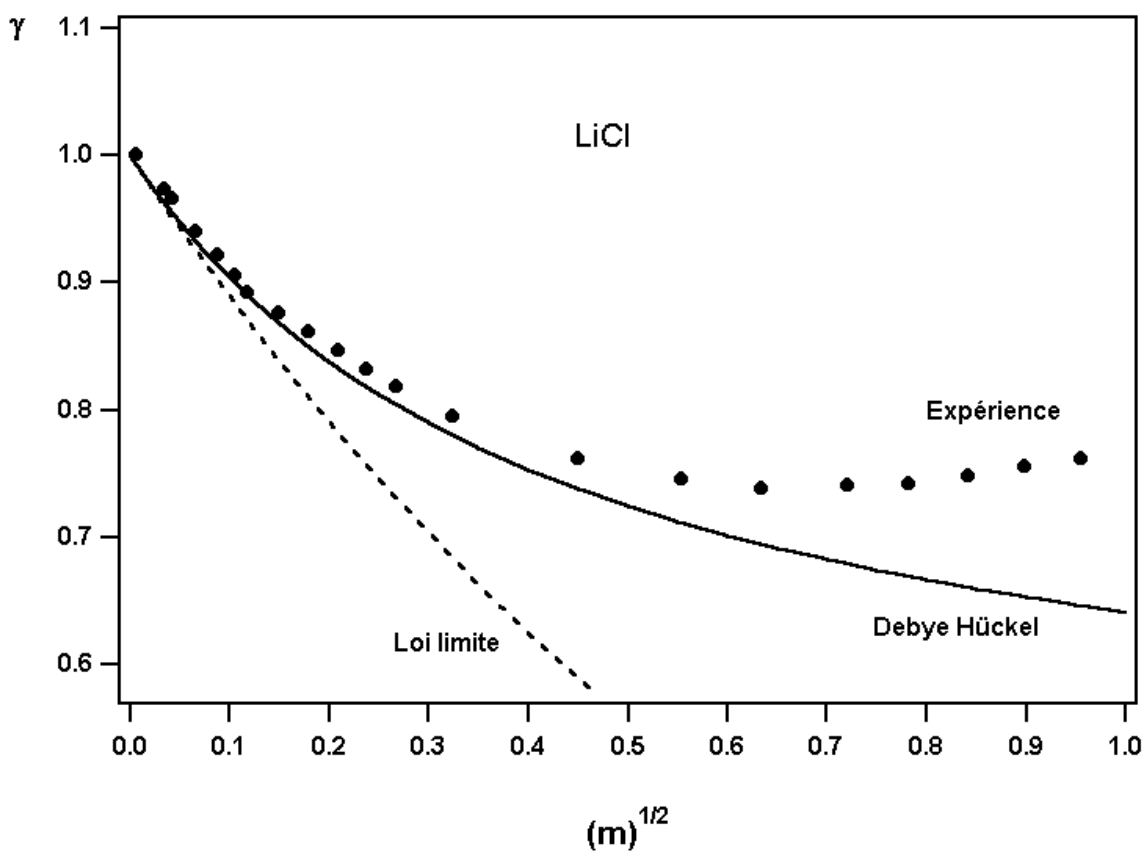


Figure 6.2 : Comparaison entre l'expérience et les deux relations issues de la théorie de DEBYE et HÜCKEL : formule complète et loi limite.

Remarque : γ_i expérimental est déterminé dans l'échelle des molalités. Pour comparer γ_i donné par la formule de D.H. avec les valeurs expérimentales, il faudrait en toute rigueur passer de $\gamma_i^{(x)}$ à $\gamma_i^{(m)}$ à partir de la relation $\gamma_{\pm}^{(x)} = \gamma_{\pm}^{(m)}(1 + \nu M_1 m)$.

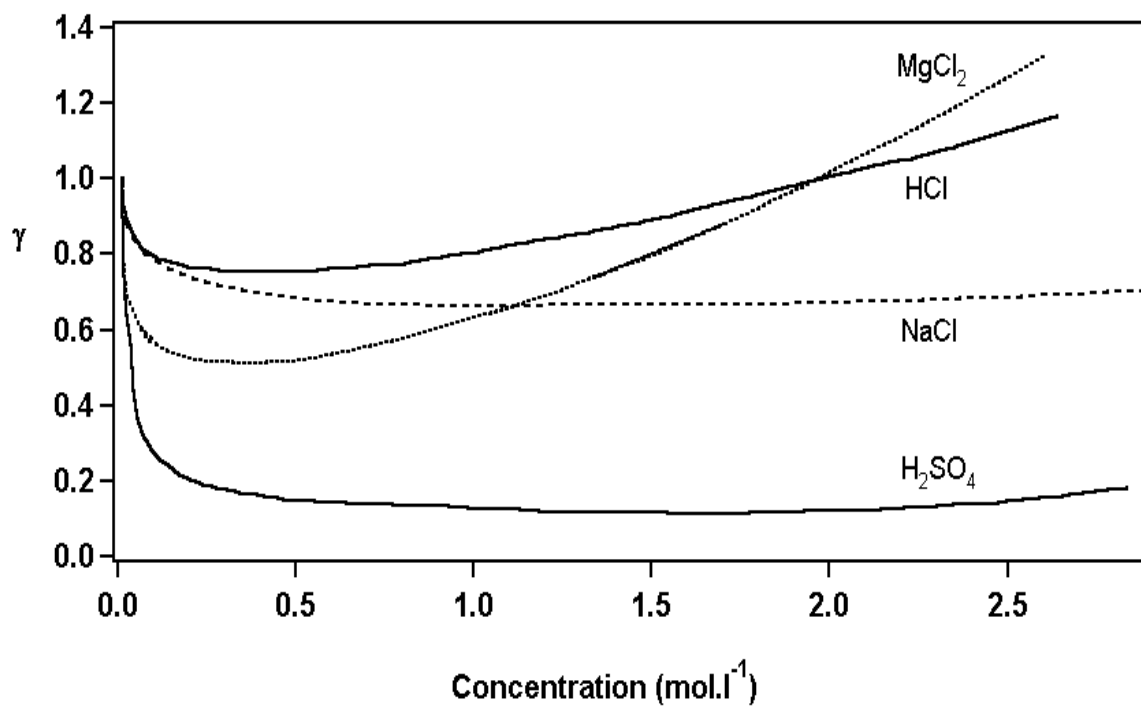


Figure 6.3: évolution du coefficient d'activité en fonction de la concentration pour plusieurs types d'électrolytes.

7. Conséquences pratiques et applications

Dans toutes les relations thermodynamiques, et en particulier dans l'expression des constantes d'équilibre, on devra employer les activités en lieu et place des concentrations.

7.1. Loi d'action des masses

Dans le cas des solutions ioniques nous avons vu que le potentiel chimique pouvait se mettre sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

Dans le cas d'une réaction chimique on a :

$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i$, où v_i représente le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i .

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i v_i \ln(a_i) = \Delta_r G^0 + RT \sum_i v_i \ln(a_i)$$

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$ d'où $\Delta_r G^0 = -RT \sum_i v_i \ln(a_i)$.

Par définition de la constante d'équilibre K , on pose : $\Delta_r G^0 = -RT \ln(K)$ soit :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \prod_i a_i^{v_i} \quad (22)$$

7.2. Applications

Exercice 1 : Calcul du pH d'une solution d'acide chlorhydrique.

On considère une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ de $NaCl$. Calculer le pH de cette solution en considérant dans un premier temps que le coefficient d'activité des protons est égal à 1, puis en prenant en compte dans un deuxième temps la véritable valeur du coefficient d'activité des protons (on prendra pour le paramètre a la valeur de 0,3 nm). Conclure quant à l'effet de l'ajout du sel sur le pH et la dissociation de l'acide.

Exercice 2 : Autoprotolyse de l'eau.

On considère une solution d'eau pure à 25°C. Le produit ionique de l'eau à 25°C noté K_e est égal au produit des activités de H^+ et OH^- : $a_{H^+}a_{OH^-} = 10^{-14}$. Calculer les concentrations de H^+ et OH^- dans l'eau pure. Indiquer comment évoluent les activités et les concentrations de ces ions lorsque que l'on rajoute un électrolyte neutre comme $NaCl$ dans cette solution. Préciser également l'évolution du pH de la solution lorsqu'on ajoute $NaCl$.

Exercice 3 : Calcul de la solubilité du carbonate de calcium.

On souhaite calculer la solubilité s du carbonate de calcium en solution aqueuse diluée à 25°C connaissant la valeur du produit de solubilité : $K_s(CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$. On assimilera la molalité avec la molarité. On s'orientera vers une méthode de calcul itérative.

Exercice n°4 : Calcul du coefficient de dissociation de l'acide acétique.

Calculer le coefficient de dissociation α de l'acide acétique dans l'eau à 25°C sachant que l'acide est introduit à la concentration $C_i = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Discuter qualitativement l'évolution du coefficient de dissociation α de l'acide acétique lorsqu'on ajoute à la solution :

- ✦ du chlorure de potassium KCl .
- ✦ de l'acétate de sodium CH_3COONa .

Données :

- ✦ pK_a de l'acide éthanoïque dans l'eau à 25°C : 4,8

Exercice n°5 : Produit de solubilité de MgF_2 .

Le produit de solubilité de MgF_2 dans l'eau, K_s , est égal à $7 \cdot 10^{-9}$ à 298 K.

- 1) Calculer la solubilité du sel en mol.L^{-1} en tenant compte des coefficients d'activité. On s'arrêtera à la deuxième itération.
- 2) Discuter qualitativement l'évolution de la solubilité du sel lorsqu'on ajoute à la solution du fluorure de calcium (CaF_2) ou du chlorure de sodium ($NaCl$).

Exercice 6 : Calcul de la force ionique d'une solution électrolytique.

On considère une solution de $Mg_3(PO_4)_2$ (concentration C) et de Na_3PO_4 (concentration C'). Calculer la force ionique de cette solution.

Exercice 7 : Comparaison qualitative de coefficients d'activité.

On considère trois solutions de forces ioniques identiques ($I \in [10^{-2}; 10^{-1}]$ mol.L⁻¹) contenant respectivement $NaCl$, $LiCl$ et KCl . On a :

$$\square \gamma_{\pm}^{(x)}(NaCl) > \gamma_{\pm}^{(x)}(LiCl) > \gamma_{\pm}^{(x)}(KCl) ?$$

$$\square \gamma_{\pm}^{(x)}(KCl) > \gamma_{\pm}^{(x)}(NaCl) > \gamma_{\pm}^{(x)}(LiCl) ?$$

$$\square \gamma_{\pm}^{(x)}(LiCl) > \gamma_{\pm}^{(x)}(NaCl) > \gamma_{\pm}^{(x)}(KCl) ?$$

On rappelle que $\gamma_{\pm}^{(x)}$ est le coefficient d'activité moyen des deux ions calculé dans l'échelle des fractions molaires à partir de la théorie de Debye et Hückel. On donne les masses molaires suivantes en g.mol⁻¹ : Li , 6,941 ; Na , 22,990 ; K , 39,098 ; Cl , 35,453.

Exercice 8 : Modification de la solubilité d'un sel.

On considère une solution aqueuse saturée de carbonate de calcium. Donner deux méthodes pour augmenter la solubilité du sel.



ENSIC



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

GROUPE ENSIC – Nancy
Université de Lorraine

Filière Ingénieur des Industries Chimiques

Chimie des Ions en Solution

Solutions aqueuses et non aqueuses :

Généralités, pH des solutions

Olivier Herbinet

Cours de 1^{ère} année

Semestre n°6

Sommaire

1. Quantitativité des réactions

- 1.1. Degré d'avancement et constante d'équilibre
- 1.2. Excès d'un réactif

2. Acides – bases

- 2.1. Définition
- 2.2. Solvants aqueux et non aqueux
 - 2.2.1. Classification des solvants
 - 2.2.2. Dissolution d'un soluté dans un solvant
- 2.3. Autoprotolyse d'un solvant amphiprotique
- 2.4. pH d'une solution ; échelle de pH
 - 2.4.1. Etendue de l'échelle de pH
 - 2.4.2. Préviation des réactions acide-base (rappel)
 - 2.4.3. Influence du produit ionique K_i du solvant
 - 2.4.4. Intérêt des solvants non-aqueux

3. pH des solutions aqueuses

- 3.1. Généralités
- 3.2. Calcul du pH des solutions aqueuses
 - 3.2.1. pH d'une solution d'acide ou de base forte
 - 3.2.2. pH d'une solution d'acide ou de base faible
 - 3.2.3. pH d'une solution de sel totalement soluble
- 3.3. Solutions de pH connus et solutions tampon de pH
 - 3.3.1. Solution d'un acide et de sa base conjuguée
 - 3.3.2. Mélange de deux ampholytes du même polyacide
 - 3.3.3. pH d'une solution d'ampholyte

1. Quantitativité des réactions

Dans le cas général, les réactions sont réversibles : les produits formés par la réaction peuvent réagir par la réaction inverse pour redonner les réactifs de départ. La réaction directe et la réaction inverse ont lieu de manière simultanée aboutissant à un état stationnaire dynamique dans lequel réactifs et produits coexistent. La composition du système ne varie plus.

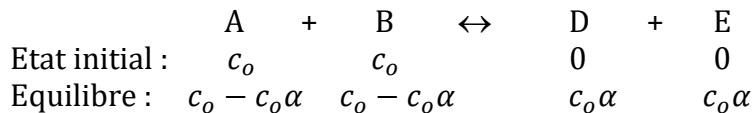
On dit qu'on a à faire à un équilibre (ou une réaction équilibrée). On dit aussi que la réaction n'est pas quantitative ou qu'elle n'est pas totale.

On note α le degré d'avancement de la réaction. α représente la fraction de l'un des réactifs transformé à l'équilibre. α est donc égal au rapport du nombre de moles de réactif transformé et du nombre de moles de réactif à l'état initial.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles transformées}}{\text{nombre de moles à l'état initial}} \quad (1)$$

Par définition, α varie entre 0 et 1. Si $\alpha = 1$, le réactif est épuisé, la réaction est quantitative ou totale. Si $\alpha = 0,99$, la réaction est quantitative à 1% près.

Pour illustrer la notion d'avancement, on peut utiliser le schéma stœchiométrique simple suivant (mélange équimolaire de A et de B) :



A l'équilibre, la concentration des réactifs est égale à $c_o - c_o\alpha = c_o(1 - \alpha)$ avec $c_o\alpha$ qui représente la part de réactif transformé ou encore la part de produit formé.

1.1. Degré d'avancement et constante d'équilibre

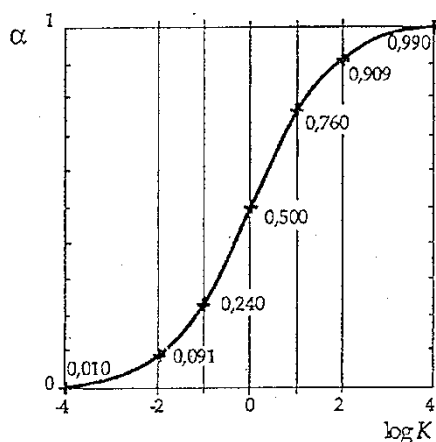
On considère toujours le schéma stœchiométrique simple suivant : $A + B \leftrightarrow D + E$. La constante thermodynamique de cet équilibre (en assimilant activité et concentration) est égale à :

$$K = \frac{[D][E]}{[A][B]} = \frac{c_o^2\alpha^2}{c_o^2(1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \quad (2)$$

On en déduit facilement l'expression du degré d'avancement en fonction de la constante thermodynamique de l'équilibre :

$$\alpha = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \quad (3)$$

L'évolution du degré d'avancement en fonction du logarithme décimal de la constante thermodynamique de l'équilibre est représentée sur la figure suivante (cas de l'équilibre $A + B \leftrightarrow D + E$) :



Variation du degré d'avancement dans les conditions stœchiométriques en fonction du logarithme décimal de la constante de l'équilibre $A + B \rightleftharpoons D + E$.

On montre ainsi que pour avoir une réaction quantitative à mieux que 1 % près ($\alpha \geq 0.99$), il faut que $K \geq 10^4$.

A contrario, si $K = 10^{-4}$, alors $\alpha = 0.01$. La réaction n'a pratiquement pas lieu.

1.2. Excès d'un réactif

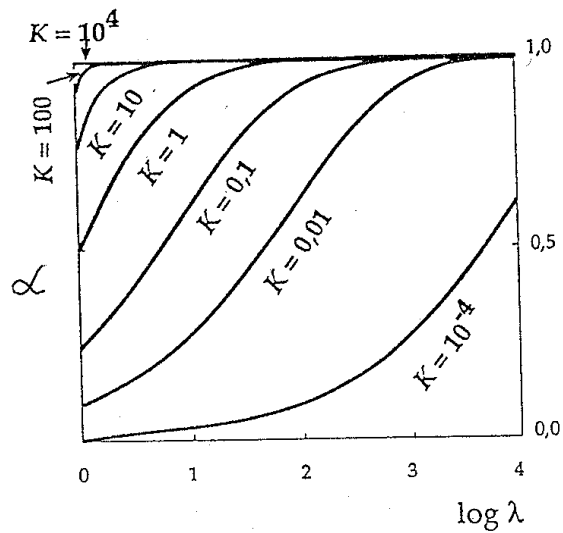
On considère toujours le schéma stœchiométrique simple suivant : $A + B \leftrightarrow D + E$. Cette fois si, le mélange des réactifs n'est plus stœchiométrique : le réactif A est introduit avec une concentration c_0 , tandis que le réactif B est introduit avec une concentration λc_0 .

	A	+	B	$\leftrightarrow$	D	+	E	
Etat initial :	c_0		λc_0		0		0	(avec $\lambda > 1$ car B est en excès)
Equilibre :	$c_0(1 - \alpha)$		$\lambda c_0 - c_0\alpha$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$	

La constante thermodynamique de cet équilibre (en assimilant activité et concentration) est égale à :

$$K = \frac{c_0^2 \alpha^2}{c_0^2 (1 - \alpha)(\lambda - 1)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(\lambda - \alpha)} \quad (4)$$

L'évolution du degré d'avancement en fonction du logarithme décimal de l'excès λ pour différentes valeurs de la constante thermodynamique de l'équilibre est représentée sur la figure suivante (cas de l'équilibre $A + B \leftrightarrow D + E$) :



Evolution du degré d'avancement en fonction du logarithme décimal de l'excès λ pour différentes valeurs de la constante thermodynamique d'équilibre K

- pour $K \geq 10^4$ aucun excès n'est nécessaire pour $\alpha = 1$
- pour $K \geq 10^2$, aucun excès de B n'est nécessaire pour atteindre la quantitativité à 10% près ($\alpha = 0,90$).
- pour $0,01 \leq K \leq 10$ environ, un excès suffisant de B permet d'obtenir un avancement notable de la réaction.
- pour $K \leq 0,01$, l'excès nécessaire est tel qu'il n'est pas réalisable.

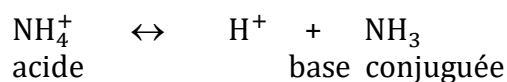
2. Acides - bases

2.1. Définition de Brønsted

Acide : espèce moléculaire ou ionique susceptible de céder un proton ou de provoquer la libération d'un proton H^+ du solvant.

Base : espèce moléculaire ou ionique susceptible qui est susceptible de capter un proton H^+ .

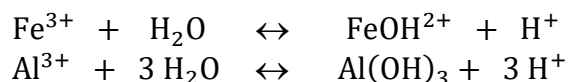
Couple acide - base : Les deux définitions ci-dessus impliquent qu'à tout acide correspond une base conjuguée.



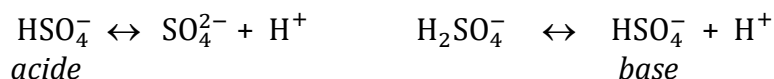
Remarque : H^+ n'existe en solution que sous forme solvatée ($H^+_{\text{solvaté}}$ ou H_3O^+).

Classification des acides et des bases :

- ✦ molécules : HF, HCl, CH_3COOH , etc...
- ✦ cations : NH_4^+ , etc...
- ✦ métaux : complexes hydroxydes qui sont les bases conjuguées d'acides obtenus par réaction entre des cations métalliques et l'eau. Voici deux exemples avec les ions Fe^{3+} et Al^{3+} :



- ✦ anions : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2 CrO_4^{2-} + 2 H^+$
- ✦ des composés organiques avec des atomes portant des doublets électroniques qui peuvent fixer des protons. Exemple d'atomes avec des doublets : N, O, S.
- ✦ certaines espèces (ampholytes ou amphotères) qui jouent le rôle d'acide ou de base. Exemple de l'ion HSO_4^- :



2.2. Solvants aqueux et non aqueux

2.2.1. Classification des solvants

- ✦ solvants amphiprotoniques (amphotères).

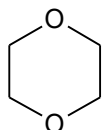
Ils possèdent à la fois un caractère protophile et protogène. Voici quelques exemples : H_2O , les alcools, les acides carboxyliques, NH_3 liquide, $\text{R}-\text{NH}_2$ (amine primaire).

Remarques : Protophile se dit d'une espèce qui peut accepter un proton par liaison hydrogène. Un solvant protogène (ou protique polaire) est un solvant qui possède un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène.

- ✦ solvants à caractère protophile, mais non protogène.

Ce sont principalement les molécules organiques contenant des hétéro-atomes (O, N, S). Ces molécules peuvent contenir des atomes d'hydrogène, mais ceux-ci ne participent pas à des liaisons hydrogène et ne peuvent pas être cédés (la cession de ces atomes provoquerait leur destruction). Voici quelques exemples :

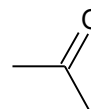
dioxane



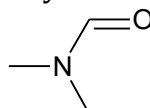
tétrahydrofurane



acétone



diméthylformamide



- ✦ solvants à caractère aprotique :

Ils sont très peu protophiles, mais pas protogènes. Par exemple : benzène, chlorobenzène, CCl_4 .

2.2.2. Propriétés générales d'un solvant

La dissolution d'un soluté dans un solvant est un phénomène complexe qui fait intervenir plusieurs phénomènes : solvatation, formation de paire d'ions et dissociation des paires d'ions.

★ Solvation :

La solvation correspond à la dispersion d'un soluté dans un solvant en interagissant avec les molécules de ce solvant. Selon la nature du soluté et du solvant, différents types d'interactions sont mis en jeu : interactions ion-dipôle (par exemple Na^+ dans l'eau), interactions de Van der Waals (dipôle-dipôle, par exemple la solvation de méthane dans le cyclohexane). Parmi les interactions de Van der Waals, on trouve le cas des liaisons hydrogène qui interviennent pour certains solutés et solvants polaires (exemple : éthanol dans l'eau).

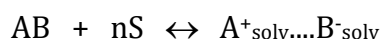
Couches de solvation : la première couche de solvation comprend les molécules de solvant en interaction directe avec le soluté. Elles ne s'échangent que lentement avec les autres molécules de solvant. Dans le cas d'une interaction ion-dipôle, les molécules de la première couche sont orientées. La première couche est entourée d'une seconde couche de molécules qui sont moins directement liées au soluté et qui s'échangent plus rapidement avec le reste du solvant.

Nombre de solvation : il s'agit du nombre de molécules dans la première couche de solvation. Dans le cas des aqua-complexes (ion-eau), le nombre de solvation est généralement compris entre 4 et 8.

Le nombre de molécules de solvant entourant un ion est d'autant plus important que la charge de l'ion est grande et que l'ion est petit.

★ Propriétés ionisantes du solvant : formation de paire d'ions.

Le solvant, s'il est polaire et selon sa structure, peut agir comme accepteur ou donneur d'électrons et ainsi transformer la liaison covalente A-B d'une molécule en liaison partiellement ou purement ionique A^+B^- , par fixation de A (ou B) par le solvant. C'est la solvolysse :



Le composé A^+B^- , constitué de deux ions A^+ et B^- solvatés, associés par action purement électrostatique (liaison ionique), est appelé : "**paire d'ions**".

★ Dissociation des paires d'ions :

Le pouvoir diélectrique du milieu constitué par le solvant agit sur la liberté relative des ions présents. La paire d'ions peut alors subir la dissociation ionique :



Les interactions entre les deux ions sont régies par la force de Coulomb :

$$F_{(r)} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (5)$$

Avec ε la constante diélectrique (ou permittivité) du milieu, q_1 et q_2 les charges des deux ions et r la distance entre les deux ions. L'unité de ε est F.m^{-1} .

L'énergie de liaison entre A^+ et B^- dans la paire d'ions est fonction décroissante de ε . Donc la dissociation de la paire d'ions augmente quand ε croît.

On utilise souvent la permittivité relative, ε_r , à la place de la permittivité. Elle est égale au rapport de la permittivité du solvant considéré et de celle du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

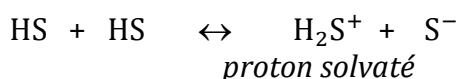
- Pour les solvants de faible ε_r ($\varepsilon_r < 10$ ou 15 ; solvants peu dissociants), il n'existe pratiquement pas d'ions libres en solution. C'est le cas des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des chloro et dichlorobenzènes, du chloroforme, du tétrachlorure de carbone, du dioxane, de l'acide acétique, des dichloro-éthanés, de la pyridine, etc...
- Au contraire, pour les solvants à forte ε_r ($\varepsilon_r > 40$; solvants dissociants), il n'existe pratiquement pas de paires d'ions, celles-ci étant toutes dissociées en ions libres. C'est le cas de : HCOOH , des amides, de H_2O , de H_2SO_4 , etc...
- Pour les solvants où ε_r est compris entre 15 et 40 , la dissociation est importante, sans être totale. C'est le cas du méthanol, de l'éthanol, de l'acétone, du diméthylformamide, de l'acétonitrile, de NH_3 liquide, du nitro-méthane, etc...

L'eau est souvent utilisée comme solvant grâce à son fort pouvoir dissociant. Sa permittivité relative est égale à $78,5$, ce qui signifie que sa constante diélectrique est $78,5$ fois plus grande que celle du vide.

2.3. Autoprotolyse d'un solvant amphiprotique

L'eau (H_2O) est le solvant amphiprotique le plus courant. Par souci de généralisation, on notera HS n'importe quel solvant amphiprotique.

La réaction d'autoprotolyse (ou auto-ionisation) du solvant amphiprotique HS s'écrit :



L'expression de la constante thermodynamique de cet équilibre (en utilisant les activités) s'écrit :

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{HS}}^2} \quad (6)$$

L'expression de cette constante thermodynamique d'équilibre, qui s'appelle le produit ionique du solvant, se simplifie étant donnée que l'activité du solvant, a_{HS}^2 , est égale à 1 :

$$K_i = a_{\text{H}_2\text{S}^+} a_{\text{S}^-} \quad (7)$$

Les valeurs de pK_i pour différents solvants sont données dans le tableau suivant :

HS	H_2S^+	S^-	$pK_i (25^\circ C)$
Diméthyl sulfoxyde	$C_2H_5SOH^+$	$C_2H_5SO^-$	37
Ammoniac (liquide)	NH_4^+	NH_2^-	28
Acétonitrile	CH_3CNH^+	CH_2CN^-	20
Ethanol	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	19
Méthanol	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	17
Formamide	$HCONH_3^+$	$HCONH^-$	17
Acide acétique	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-	15
Eau	H_3O^+	HO^-	14
Hydrazine	$N_2H_5^+$	$N_2H_3^-$	13
Acide sulfurique	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	3

Remarque : K_i est une constante thermodynamique qui dépend de la température ; elle augmente quand la température croît.

Les valeurs de pK_i de l'eau pour différentes températures sont données dans le tableau suivant :

Température (°C)	pK_i
0	14,96
10	14,53
20	14,16
25	14,00
30	13,83
40	13,53
50	13,26
60	13,02
70	12,80
80	12,60
90	12,42
100	12,26

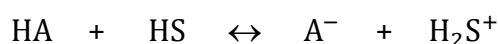
2.4. pH d'une solution ; échelle de pH

Lorsque l'on introduit des acides ou des bases dans l'eau pure, les réactions d'échange de protons conduisent à un état d'équilibre, qu'on peut caractériser par la quantité de protons hydratés. On utilise à cet effet le pH de la solution, grandeur mesurable expérimentalement :

$$pH = -\log(a_{H^+ \text{ solvaté}}) \quad (8)$$

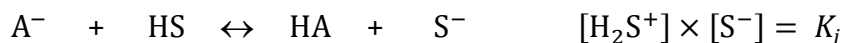
La limitation des concentrations introduites à 1 mol/L entraîne celle de l'échelle de pH dans l'eau de 0 à 14.

- Limite inférieure de l'échelle : introduction d'une mole d'acide fort :



$$\rightarrow pH_{\text{minimal}} = -\log[H_2S^+] = -\log(1) = 0$$

- Limite supérieure de l'échelle : introduction d'une mole de base forte :



$$\rightarrow pH_{\text{maximal}} = -\log[H_2S^+] = -\log(K_i/[S^-]) = pK_i$$

(soit $pH = 14$ dans l'eau à 25°C)

- Electro-neutralité :

$$[H_2S^+] = [S^-] = \sqrt{K_i}$$

$$\rightarrow pH_{\text{neutre}} : pH = pK_i/2$$

(soit $pH = 7$ dans l'eau à 25°C)

$$pH \text{ acide : } pH < pK_i/2$$

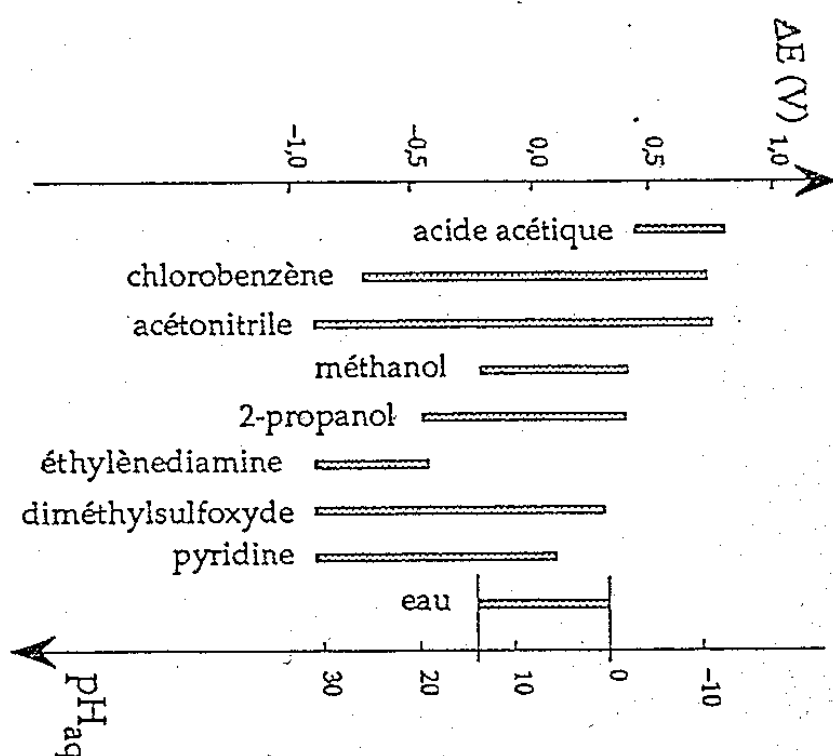
$$pH \text{ basique : } pH > pK_i/2$$

Remarque : la variation de pH dans un solvant est d'autant plus grande que le pK_i est grand.

2.4.1. Etendue de l'échelle de pH

L'étendue de l'échelle de pH varie d'un solvant à l'autre. Elle est principalement due à la valeur du produit ionique K_i . Mais cette étendue dépend aussi des propriétés de dissolution du solvant (qui ont une influence sur la formation des protons solvatés). Les propriétés mises en jeu dans l'étendue de l'échelle des pH sont :

- la basicité du solvant (l'affinité pour le proton) : plus un solvant est acide et plus l'échelle sera déplacée vers les pH faibles. C'est le cas de l'acide acétique sur la figure ci-dessous.
- du pouvoir dissociant du solvant lié à la permittivité relative. Pour les solvants de faible ϵ_r , l'étendue des valeurs de pH est plus faible que celle attendue théoriquement en considérant le pK_i .



Domaines d'acidité accessibles dans quelques solvants usuels (attention, les domaines de pH sont donnés ici relativement à l'échelle de l'eau).

Exercice 1 : Variation de la constante de réaction avec le solvant.

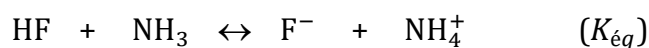
Comparer les constantes de réaction lors d'un titrage de NH_4^+ dans l'eau ($pK_i = 14$) et lors d'un titrage de NH_4^+ dans l'éthanol ($pK_i = 19$). Données : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,25$ dans l'eau et 10,4 dans l'éthanol.

2.4.2. Prévision des réactions acides-bases (rappel)

On considère les deux couples acide/base conjugués suivant en solution :



La réaction entre les espèces de ces deux couples s'écrit :



La constante thermodynamique de cet équilibre est donnée par l'expression suivante :

$$K_{ q} = \frac{[\text{F}^-][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}][\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \quad (9)$$

On en déduit que :

$$\log(K_{ q}) = \log(K_{a_1}) - \log(K_{a_2}) \quad (10)$$

✓ K est d'autant plus grand que pK_{a_1} et pK_{a_2} sont différents.

✓ Maximum : $K = K_a/K_i$ (titrage avec la base la plus forte, OH^- dans un milieu aqueux).

Graphiquement : on utilise la règle du γ .

si , alors $K_{ q} > 1$ si , alors $K_{ q} < 1$

Dans le cas présent :

$$\log(K_{ q}) = \log(K_{a_1}) - \log(K_{a_2}) = pK_{a_2} - pK_{a_1} = 9,25 - 3,2 = 6$$

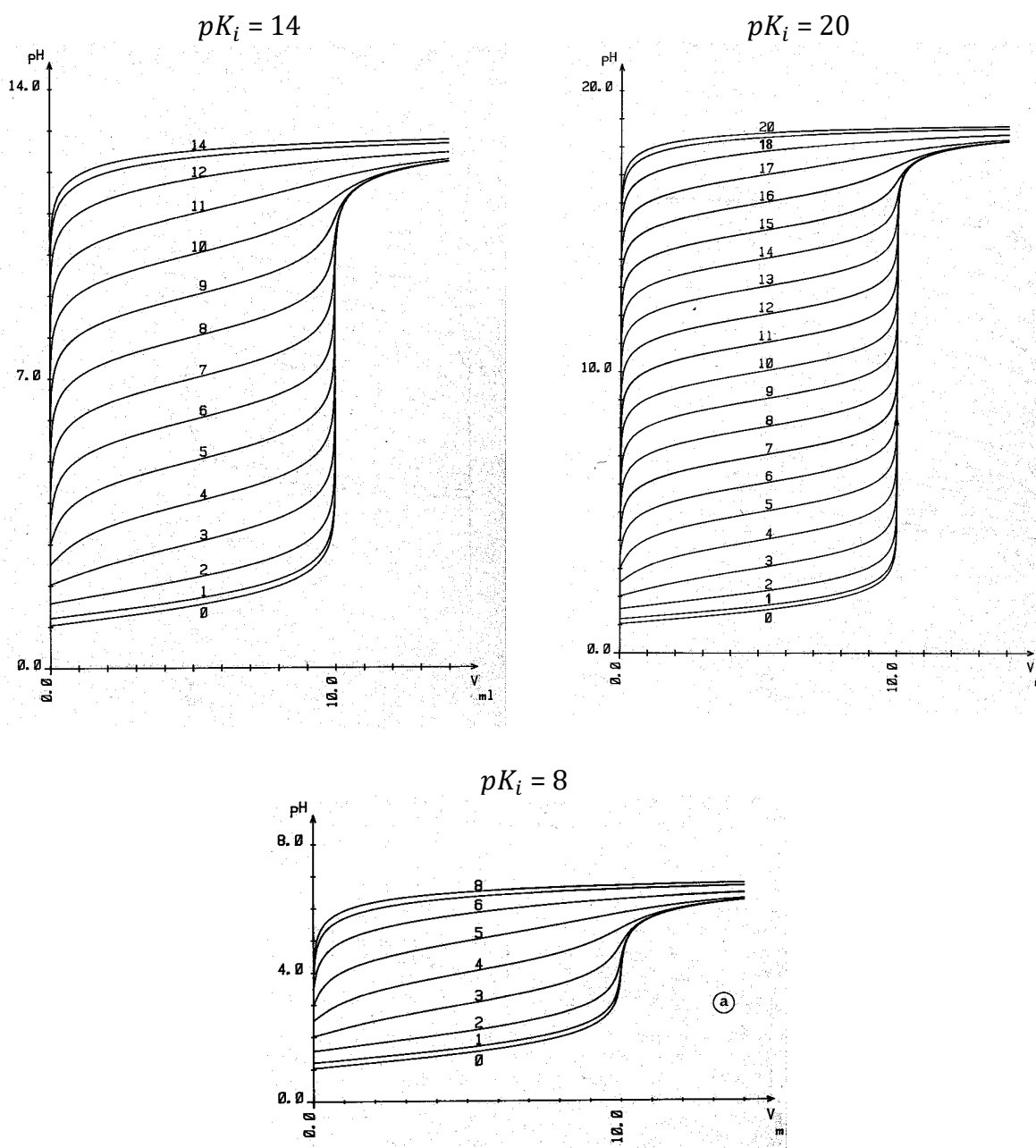
- dans le sens direct : $K_{ q} = 10^6 \rightarrow$ réaction quantitative
- dans le sens indirect : $K = 1/K_{ q} = 10^{-6} \rightarrow$ réaction peu avancée

2.4.3. Influence du produit ionique K_i du solvant

Titration d'un monoacide par une base forte dans des solvants de pK_i différents. ($c_A = c_B = 0,1 \text{ mol/L}$).

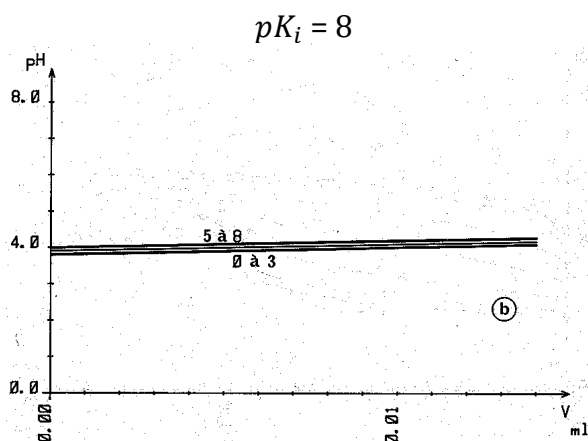
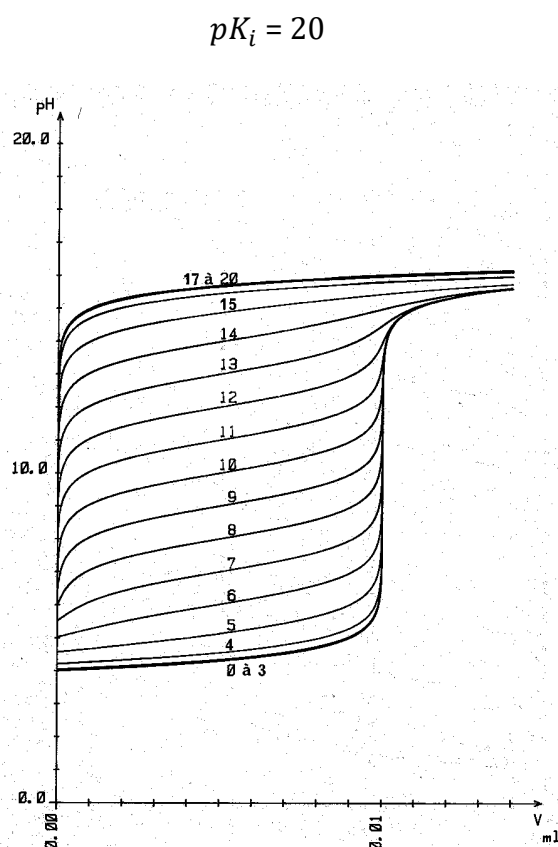
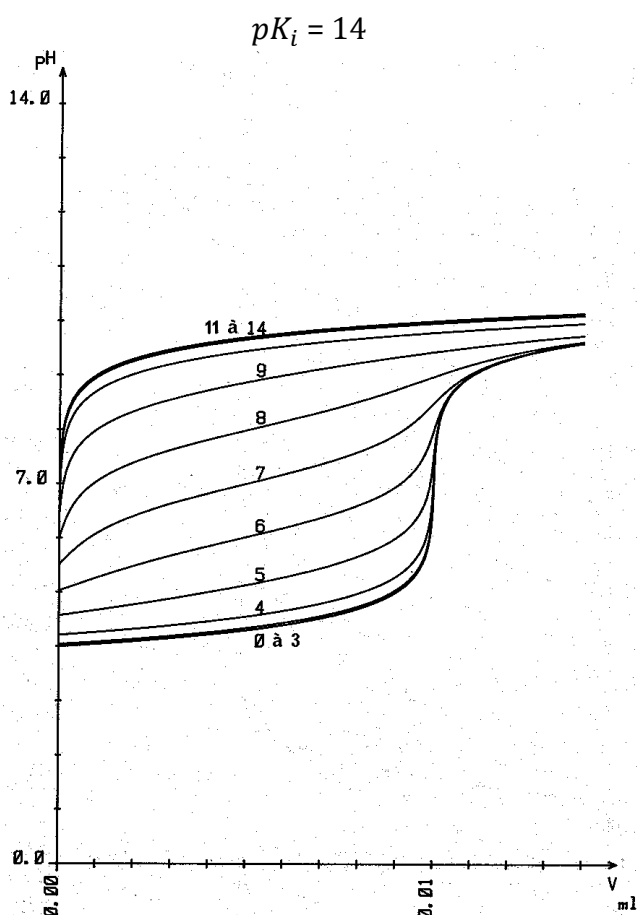
On constate que la variation de pH au cours du dosage est d'autant plus grande que le pK_i est grand.

Prenons l'exemple du dosage de NH_4^+ par une base forte. Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est de 9,25. On voit que pour le solvant dont le pK_i est égal à 20, le saut de pH est significatif et on repère l'équivalence avec une bonne précision. Par contre, ce n'est pas le cas pour les deux autres solvants de pK_i plus faible.



Titration d'un monoacide très dilué par une base forte avec une concentration en acide beaucoup plus faible : $c_A = 10^{-4}$ mol/L ($c_B = 0,1$ mol/L).

On constate que la variation de pH au cours du dosage est plus faible par rapport à précédemment. Dans le cas du dosage de NH_4^+ , on ne voit même plus de saut de pH dans le solvant dont le pK_i est égale à 14 (eau). Aucun acide n'est titrable dans l'eau avec une bonne précision si la concentration est inférieure à 10^{-4} mol/L.



2.4.4. L'intérêt des solvants non-aqueux

L'intérêt des solvants non-aqueux est double :

- augmenter la constante K de titrage acide/base : $K = K_a/K_i$
- accéder au milieu *superacide* ou *superbasique* (pouvoir discriminant)

L'acidité dépend de la **basicité du solvant**. Dans un solvant moins basique que l'eau : les acides forts dans l'eau deviennent des acides faibles. Par exemple, HCl est un acide fort dans l'eau. Par contre, il devient un acide faible dans le méthanol et l'éthanol : son pK_a dans le méthanol est de 1,2. Il est de 1,7 dans l'éthanol.

Solvants moins basiques (donc plus acides) que l'eau :

Exemple : CH_3COOH , HF, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc...

Les interactions avec les protons sont plus faibles. C'est comme ils agissaient comme des "pompes" moins efficaces pour les protons.

Ils permettent de différencier les acides forts qui étaient forts (et donc indiscernables) dans un solvant plus basique comme l'eau :

- ils permettent d'accéder au milieu superacide.
- ils ont un pouvoir nivelant vis à vis des bases (la base la plus forte : S^-)

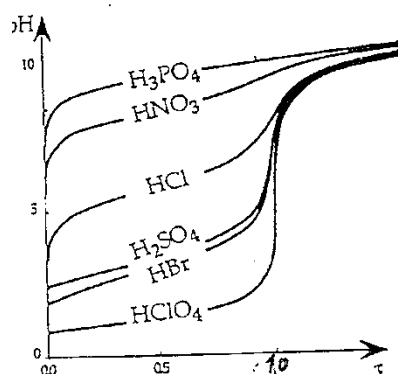


Fig 4 — Courbes de titrage d'acides inorganiques en solution $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'acide acétique anhydre par l'acétate de pyridinium (base forte).

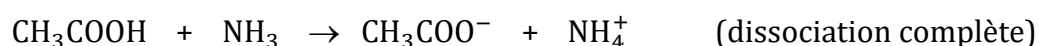
remarque: HClO_4 reste toujours un acide fort

Solvants plus basiques que l'eau :

Exemple : NH_3 liquide :

Les interactions avec les protons sont plus fortes. C'est comme s'ils agissaient comme des "pompes" plus efficaces pour les protons.

Par exemple l'acide acétique, acide faible dans l'eau, devient fort dans NH_3 :



Les solvants plus basiques que l'eau ont un pouvoir :

- nivelant vis-à-vis des acides (NH_4^+ : acide le plus fort).
- discriminant vis-à-vis des bases : on peut atteindre le milieu *superbasique*.

3. pH des solutions aqueuses

3.1. Généralités

Dans la suite du cours, on ne s'intéressera qu'au cas des solutions aqueuses. Nous avons vu que dans l'eau, à 25°C, l'échelle de pH allait de 0 à $pK_i = 14$.

Constante d'acidité K_a :

Lorsqu'on met un acide dans l'eau, il peut céder des protons à l'eau qui joue le rôle de base. On obtient l'équilibre suivant :



Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique d'équilibre suivante :

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{base}}}{a_{\text{acide}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

L'expression de cette constante d'équilibre, qui est appelée constante d'acidité, se simplifie étant donnée que l'activité du solvant est égale à 1 :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{base}}}{a_{\text{acide}}} \quad (12)$$

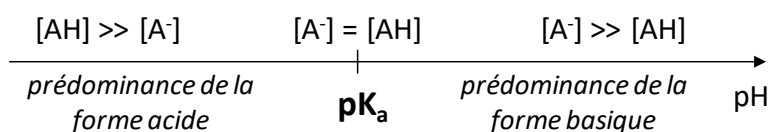
De l'expression (12), on déduit le pH d'une solution d'acide-base faible conjuguée (on a assimilé activité et concentration) :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right) \quad (13)$$

Le pH est donc une fonction de la composition de la solution (c'est-à-dire des concentrations de l'acide et de la base) et il varie autour du pK_a du couple acide-base conjugués. Dans une solution équimolaire, le pH est égal au pK_a alors que si la concentration en acide est dix fois supérieure ou inférieure à celle de la base, le pH ne diffère du pK_a que d'une unité.

On représente les domaines de prédominance des espèces sous deux formes :

- Diagramme de prédominance : représentation qualitative



- Diagramme de répartition : représentation quantitative (pourcentages des différentes formes en fonction du pH).

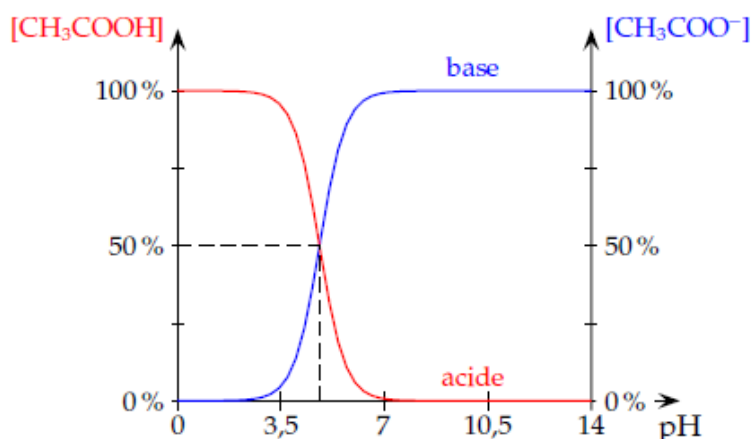


Diagramme de répartition des différentes formes de l'acide acétique. A 50 % (intersection des deux courbes), le pH est égal au pK_a du couple acide-base.

3.2. Calcul du pH d'une solution

Le calcul du pH d'une solution fait intervenir deux domaines souvent rencontrés en chimie des solutions :

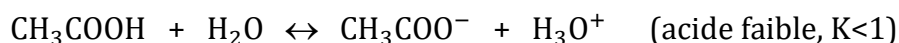
- la thermodynamique au travers des constantes d'équilibre.
- les bilans de matière : conservation des espèces, électro-neutralité, échange protonique.

Considérons une solution aqueuse constituée d'un acide et de sa base conjuguée (l'acide acétique, CH_3COOH , et l'ion acétate introduit sous forme d'acétate de sodium, CH_3COONa) avec des concentrations respectives c_a et c_b .

La réaction de dissolution de l'acétate de sodium dans l'eau est une réaction totale car il s'agit d'un électrolyte fort :



Par contre, l'acide acétique est un acide faible dans l'eau et il est partiellement dissocié.



Par conséquent, si on ne tient pas compte du solvant (l'eau), on a un système constitué de 5 espèces en solution : Na^+ , CH_3COOH , CH_3COO^- , H_3O^+ et HO^- .

Pour calculer les concentrations de ces 5 espèces de manière rigoureuse, on peut résoudre un système constitué de 5 équations et de 5 inconnues. C'est une méthode assez compliquée, mais il existe des approximations que l'on peut réaliser dans certains cas.

(1) Constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de dissolution de l'acide acétique :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

(2) Produit de solubilité de l'eau :

$$K_i = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$$

(3) Electroneutralité (bilan sur les charges) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HO}^-]$$

(4) Conservation des ions sodium

$$[\text{Na}^+] = c_b$$

(5) Conservation des espèces :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_a + c_b$$

La résolution de ce système conduit à l'expression suivante qui est valide pour n'importe quel couple acide/base conjugués :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HO}^-]}{c_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-]} \quad (14)$$

Dans le cas d'un acide seul en solution ($c_b = 0$ et $[\text{HO}^-]$ négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$) et si la concentration de l'acide c_a est assez grande ($c_a = 10^{-2}$ mol/l), alors l'expression (14) se simplifie :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (15)$$

On en déduit que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a(c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (16)$$

Et comme on suppose que la concentration de l'acide c_a est assez grande, on peut aussi négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant c_a . On obtient alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a c_a \quad (17)$$

On obtient donc pour le pH :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pc_a) \quad (18)$$

Dans le cas de notre exemple, on a $pK_a = 4,75$ et $pc_a = 2$. Le calcul numérique conduit à $pH = \frac{1}{2} (4,75 + 2) = 3,37$.

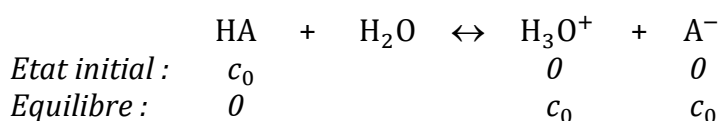
Pour une base seule (par exemple CH_3COONa), on peut démontrer que l'on a l'expression suivante pour le pH :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_i - pc_b) \quad (19)$$

3.2.1. pH d'une solution d'acide fort ou de base forte

Les acides et les bases fortes sont totalement dissociés en solution.

Cas de la réaction d'un acide fort sur l'eau :



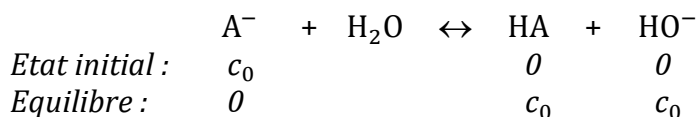
Le calcul du pH se fait grâce à l'expression suivante

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(c_0) = pc_0 \quad (20)$$

Conditions :

- c_0 est assez grande (10^{-1} - 10^{-2} mol/L pour négliger la dissociation de l'eau) ; pratiquement si $pH < 6,5$ soit si $c_0 > 3 \cdot 10^{-7}$ mol/L.
- c_0 est assez petit pour assimiler concentration et activité

Cas de la réaction d'une base forte sur l'eau :



Dans ce cas, qui est symétrique au précédent, on a :

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log(c_0) = pc_0 \quad (21)$$

On obtient donc le pH grâce à l'expression suivante :

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_i}{[\text{OH}^-]} = pK_i - pc_0 \quad (22)$$

avec $pK_i = 14$ dans l'eau à 25°C .

Conditions :

- c_0 est assez grand (10^{-1} - 10^{-2} mol/L pour négliger la dissociation de l'eau) ; pratiquement si $pH > 7,5$ soit si $c_0 > 3 \cdot 10^{-7}$ mol/L.
- c_0 est assez petit pour assimiler concentration et activité

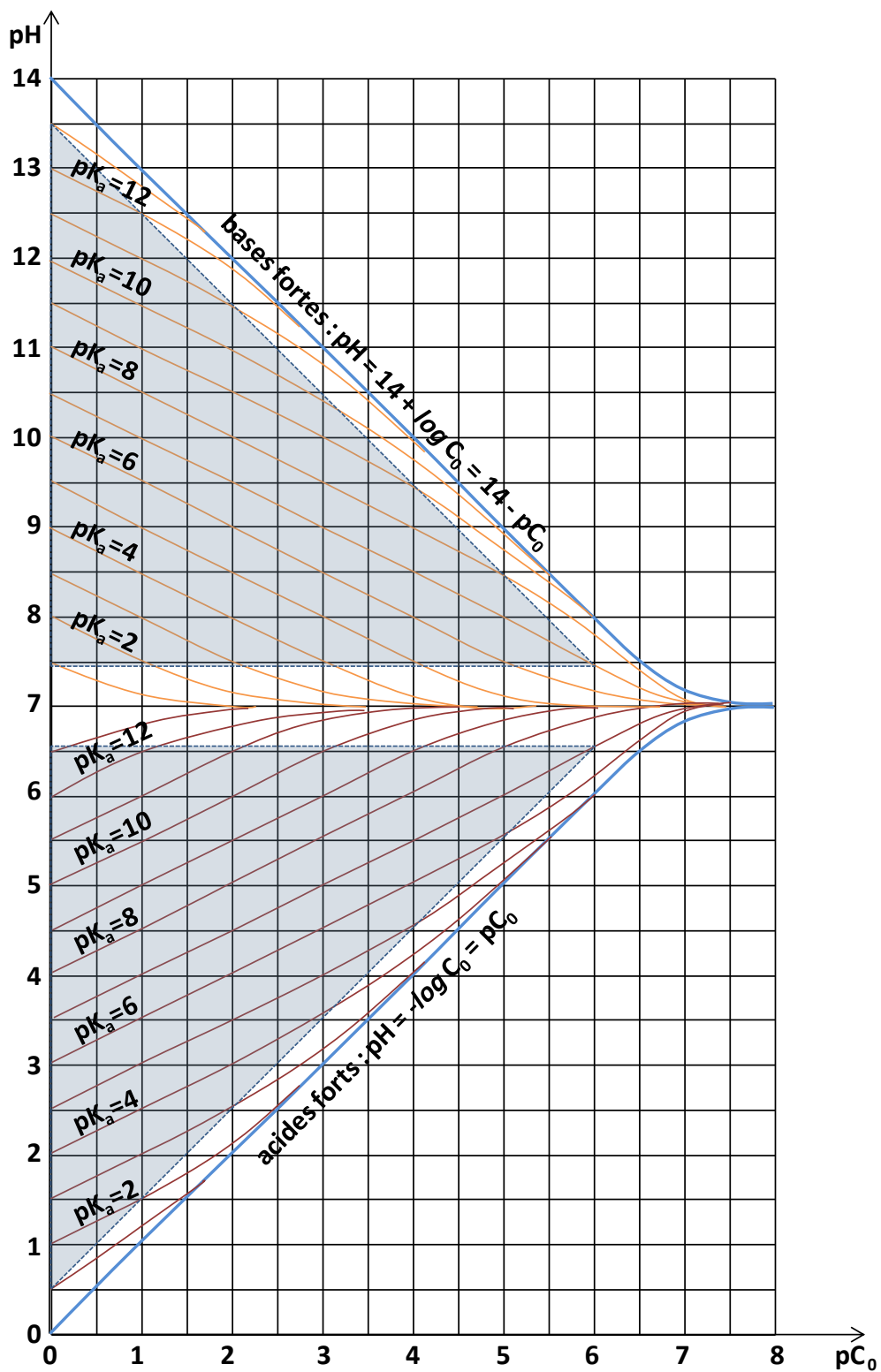
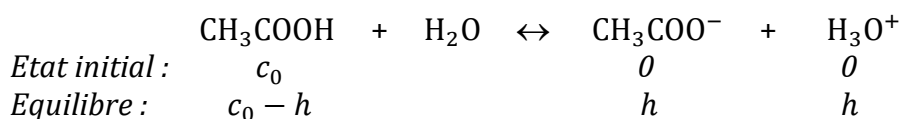


Diagramme de Flood : pH d'une solution d'acide ou de base de concentration C_0 en fonction de pC_0 et de pK_a .

3.2.2. pH d'une solution d'acide ou de base faible

Cas d'une solution d'acide faible :



A l'équilibre, on a :

$$\begin{aligned}
 c_0 &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} &= [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = h
 \end{aligned}$$

L'expression de la constante thermodynamique d'équilibre est :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{h^2}{c_0 - h} \quad (23)$$

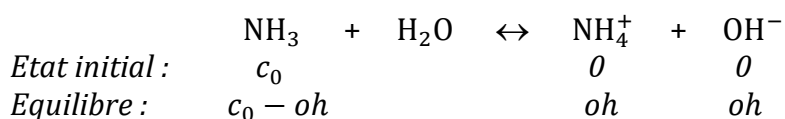
Si $h \ll c_0$ (réaction peu avancée), on a $K_a = h^2/c_0$ d'où $\rightarrow h^2 = K_a c_0$. On obtient l'expression suivante pour le pH :

$$\text{pH} = 1/2 (pK_a + pc_0) \quad (24)$$

Conditions :

- c_0 est assez grand (10^{-1} - 10^{-2} mol/L pour négliger la dissociation de l'eau) ; ce qui correspond à $\text{pH} < 6,5$ ou $c_0 > 3.10^{-7}$ mol/L
- c_0 est assez petit pour assimiler activité et concentration
- $h \ll c_0$ (acide peu dissocié), pratiquement : $\alpha < 0,2$ ou $K_a < 10^{-1}$
- l'acide n'est pas très dilué, sinon il se comporte comme un acide fort.

Cas d'une solution de base faible :



A l'équilibre, on a :

$$\begin{aligned}
 K_b &= \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}} \\
 K_a &= \frac{K_i}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{éq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{éq}}}
 \end{aligned}$$

$$c_0 = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} + [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = oh$$

Si $oh \ll c_0$, on a $K_a = \frac{(c_0 - oh) \times h}{oh} \approx \frac{c_0 \times h}{oh} = \frac{c_0 \times h^2}{K_i}$. L'expression du pH est donc égal dans ce cas à :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_i + pK_a - pc_0) \quad (25)$$

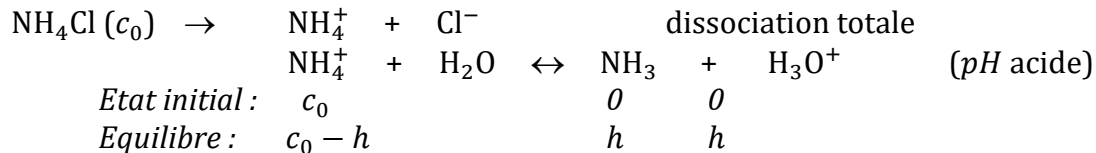
Conditions :

- c_0 est assez grand (10^{-1} - 10^{-2} mol/L pour négliger la dissociation de l'eau). Ceci correspond à $pH > 7,5$ ou à $c_0 > 3 \cdot 10^{-7}$ mol/L
- c_0 est assez petit pour assimiler activité et concentration
- $oh \ll c_0$ (base peu dissociée) ; pratiquement si $\alpha < 0,2$ ou si $K_a < 10^{-1}$
- la base n'est pas très diluée, sinon elle se comporte comme une base forte.

3.2.3. pH d'une solution de sel totalement soluble

On considère le cas des sels provenant d'un acide et d'une base. On dans ce paragraphe étudie leur réaction avec l'eau.

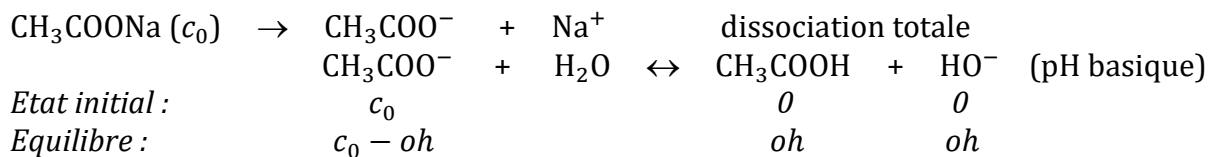
- sel provenant d'un acide fort et d'une base faible (ex : NH_4Cl).



A l'équilibre, $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} = \frac{h^2}{c_0 - h} \approx \frac{h^2}{c_0}$ si $h \ll c_0$. On obtient pour le pH la même expression que dans le cas d'un acide faible :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pc_0) \quad (26)$$

- sel provenant d'un acide faible et d'une base forte (ex : CH_3COONa).



On se retrouve dans le même cas de figure que celui de la base faible et si on a $oh \ll c_0$, l'expression du pH est :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_i + pK_a - pc_0) \quad (27)$$

Exercice 2 : Calcul de pH

Calculer le pH des solutions suivantes :

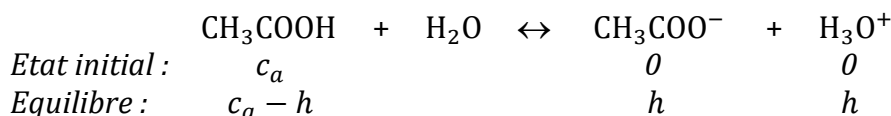
CH ₃ COOH	0,1 mol/L ($pK_a=4,75$)
HF	0,0001 mol/L ($pK_a=3,2$)
NH ₂ OH	0,1 mol/L ($pK_a=6$)
NH ₄ Cl	0,01 mol/L ($pK_a=9,25$)
Fe(NO ₃) ₃	0,05 mol/L (pK_a du couple $[Fe^{3+}, H_2O]/FeOH^{2+} : 2,7$)

3.3. Solutions de pH connus et solutions tampon de pH

3.3.1. Solution d'un acide et de sa base conjuguée

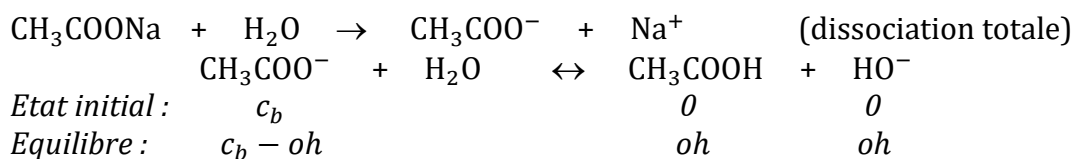
Introduisons dans l'eau de l'acide acétique et de l'acétate de sodium de concentrations respectives c_a et c_b et étudions leur réaction :

Réaction de l'acide acétique :



Le K_a du couple CH₃COOH/ CH₃COO⁻ est égal à $10^{-4,75}$. La réaction est peu avancée $\rightarrow c_a - h \sim c_a$.

Réaction de l'acétate de sodium :



$K_b = 10^{-9,3}$. La réaction est peu avancée $\rightarrow c_b - oh \sim c_b$

A l'équilibre, on a :

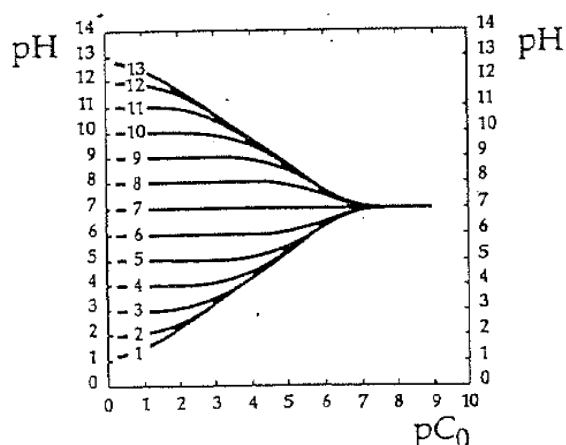
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{c_b \times h}{c_a} \quad (28)$$

On tire de (28) l'expression du pH :

$$pH = pK_a + \log \frac{c_b}{c_a} \quad (29)$$

Avec $h \ll c_a$ et $oh \ll c_b$.

Pour un mélange équimoléculaire, on a $pH = pK_a$. Les limites de validité dépendent des concentrations introduites et de pK_a . (c.f. figure suivante)



pH d'une solution contenant l'acide et la base conjuguée chacun à la concentration $C_0/2$ en fonction de pC_0 pour différents pK_a .

Les solutions d'acide et base conjuguée permettent de préparer :

- des solutions de pH connu
 - la préparation est très simple (par pesée)
 - elles sont peu sensibles à la dilution (étalons pour les électrodes)
- des solutions tampons (si les concentrations sont suffisamment élevées)

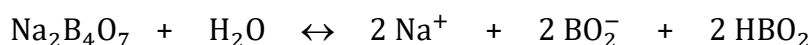
Les solutions tampons de pH sont des solutions dont le pH varie très peu lorsqu'on ajoute des quantités limitées d'acide ou de base appartenant à d'autres couples.

Le pouvoir tampon d'une solution est défini par :

$$\beta = \frac{|dn|}{|dpH|} \quad (30)$$

Le pouvoir tampon, β , relie l'incrément de l'acide ou de base forte nécessaire pour obtenir la variation du pH d'une unité.

La dissolution dans l'eau du tétraborate du sodium fournit directement un mélange équimoléculaire d'acide borique et de sa base conduisant à une solution tampon de $pH = pK_a = 9,25$:



Exercice 3 :

Comparons les variations de pH résultant de l'addition de 0,1 mole d'acide fort ou de base forte à un litre d'une solution tampon d'acétate contenant de l'acide acétique et de l'acétate chacun à la concentration de 1 mol/L, à celle qu'on observerait lors de mêmes additions à un litre d'eau pure.

Et si le tampon est dilué ? $c_a = c_b = 0,2 \text{ mol/L}$

3.3.2. Mélange de deux ampholytes du même polyacide

Il constitue également une solution tampon de pH . C'est le cas de la solution obtenue à partir du dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$ et du monohydrogénophosphate HPO_4^{2-} en concentrations c_0 et c_0' (deux formes conjuguées du même couple) :



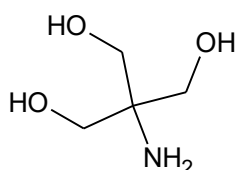
Les pK_a des trois couples acide/base sont égaux à 2,15, 7,2 et 12,1. Un diagramme de prédominance des espèces est visible sur la figure suivante :



Pour calculer le pH de cette solution, on utilise l'expression (13) qui fait intervenir le pK_a du couple mis en jeu: $pH = pK_a + \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 7,2 + \log \left(\frac{c_0'}{c_0} \right)$

Exercice 4 :

Les tampons TRIS sont de type HB^+/B ou B est un composant à groupement aminé :



Très utilisé en biochimie tant pour fixer le pH des milieux réactionnels que pour l'étalonnage de pH-mètres, ils sont préparés par mélange en proportions connues de la base B et de HCl .

A quelle concentration faut-il introduire HCl en mélange avec B ($c_b = 0,05 \text{ mol/L}$) pour obtenir une solution de $pH = 8,0$ ($pK_a = 8,13$).

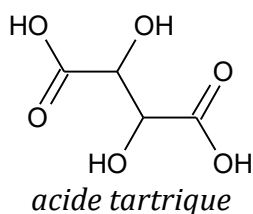
Exercice 5 :

Dans le cadre de la fabrication d'une solution tampon de pH commercialisée pour l'étalonnage d'un système de mesure (électrode + pH-mètre), on souhaite mettre en place un contrôle de la solution tampon. La solution tampon est constituée d'un mélange de KH_2PO_4 0,025 mol/L et Na_2HPO_4 0,025 mol/L.

Une mesure précise du pH au moyen d'un système convenablement étalonné, est elle suffisante pour contrôler la qualité de la fabrication? Justifier la réponse.

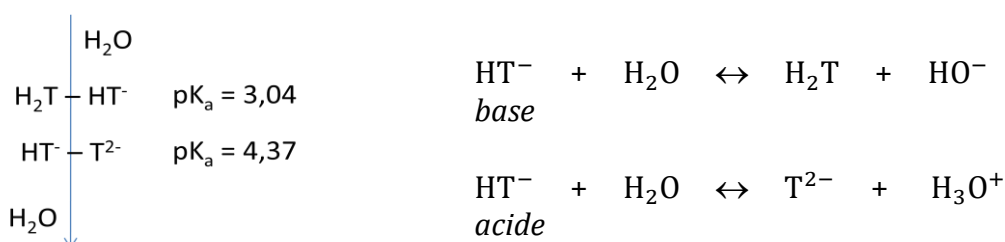
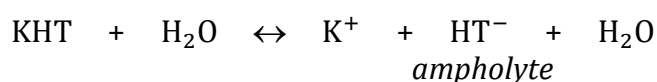
3.3.3. pH d'une solution d'ampholyte

Un ampholyte peut avoir le comportement d'un acide ou d'une base. C'est le cas, par exemple, des ions hydrogéntartrates provenant de l'acide tartrique ($H_2C_2H_4O_6$, noté H_2T).



La solution saturée d'hydrogéntartrate de potassium de $pH = 3,7$ est souvent utilisée pour l'étalonnage des pH -mètres en milieu acide :

La réaction de dissolution de l'hydrogéntartrate de potassium est :



Le pH de la solution est le même que celui d'un mélange préparé avec H_2T et T^{2-} (acide et base d'un autre couple en mélange équimoléculaire) :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2} (3,04 + 4,37) = 3,71$$

Le pH est indépendant des concentrations.

Conditions :

- concentrations pas trop diluées
- pK_a (3 - 11) réactions peu avancées

On notera, toutefois, que s'il s'agit d'une solution de pH connu, elle ne constitue pas une solution tampon. L'addition soit d'acide soit de base, même en faible quantité, entraîne la formation soit d'acide tartrique (H_2T) soit de tartrate T^{2-} et une évolution du pH respectivement vers $pK_{a_1} = 3,04$ ou $pK_{a_2} = 4,37$. (acide / base du même couple $pH = pK_a + \log c_b/c_a$).



ENSIC



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

GROUPE ENSIC – Nancy
Université de Lorraine

*Filière Ingénieur des Industries
Chimiques*

Chimie des Ions en Solution

Réactions de Précipitation

Olivier Herbinet

Cours de 1^{ère} année

Semestre n°6

Sommaire

1. Relation entre produit de solubilité et solubilité

- 1.1. Généralités
- 1.2. Définition du produit de solubilité
- 1.3. Définition de la solubilité

2. Facteurs influençant la solubilité

- 2.1. La température
- 2.2. L'effet d'ion commun
- 2.3. Influence du pH
- 2.4. Complexation
- 2.5. Solubilité des hydroxydes métalliques
- 2.6. Résumé

3. Quelques applications de la précipitation

- 3.1. Méthodes analytiques : dosage des ions Cl^- par la méthode de Mohr
- 3.2. Dosage par précipitation = gravimétrie
- 3.3. Une méthode de séparation: précipitations sélectives

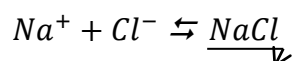
1. Relation entre produit de solubilité et solubilité

1.1. Généralités

Définition d'un **précipité** : il s'agit de la forme solide d'une espèce en équilibre avec la forme solvatée dans un solvant.

Par exemple, dans une solution saturée de chlorure de sodium, une partie du sel est dissous et l'autre se trouve sous forme de cristaux.

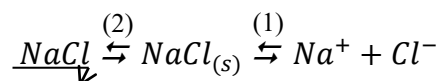
Equilibre de dissolution – équilibre de précipitation : l'équilibre est noté comme une réaction chimique.



La réaction précédente est une approximation car dans la réalité il existe une forme intermédiaire entre le précipité et les deux ions. Cette forme intermédiaire est un complexe non chargé et peu soluble (noté $NaCl_{(s)}$). Ce complexe ne conduit pas toujours à la formation du précipité (l'eau solvate mal les espèces électriquement neutres).

1.2. Définition du produit de solubilité

Si on est rigoureux, dans le cas où la solution est saturée, on doit écrire deux équilibres simultanés pour représenter correctement la réaction de dissolution du sel :



- Cas d'une solution saturée :

$$\text{Equilibre (1)} : K_1 = \frac{[Na^+][Cl^-]}{[NaCl_{(s)}]}$$

$$\text{Equilibre (2)} : K_2 = \frac{[NaCl_{(s)}]}{a_{NaCl}} = [NaCl_{(s)}] = S_0 \text{ car l'activité du solide, } a_{NaCl}, \text{ est égale à 1.}$$

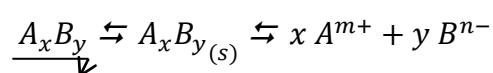
S_0 est la solubilité intrinsèque de $NaCl$ à une température donnée, également appelée solubilité moléculaire.

La constante d'équilibre globale correspondant aux deux processus (1) et (2) est notée K_S . Elle est appelée produit de solubilité.

$$K_S = K_1 K_2 = K_1 S_0 = [Na^+][Cl^-]$$

On utilise aussi le $pK_S = -\log(K_S)$.

Généralisation pour un électrolyte $A_x B_y$:



et $K_S = [A^{m+}]^x [B^{n-}]^y$.

- Cas d'une solution non saturée :

Dans le cas d'une solution non saturée, on a $[NaCl_{(s)}] < S_0$ et $[Na^+][Cl^-] = K_1[NaCl_{(s)}] < K_1 S_0 = K_S$.

On a plus égalité entre le produit des concentrations et le produit de solubilité.

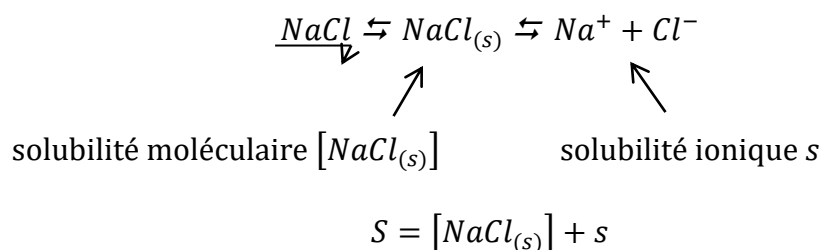
Remarque : de manière générale, on devrait utiliser les activités et non pas les concentrations. Si la force ionique est faible, on peut utiliser les concentrations. C'est souvent le cas pour les sels peu solubles. Sinon il faut introduire les coefficients d'activité (c.f. cours sur l'activité).

1.3. Définition de la solubilité

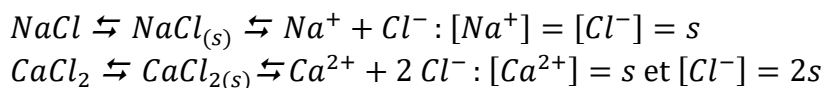
La solubilité S d'une substance chimique dans un solvant est le nombre maximal de moles de ce corps que l'on peut dissoudre par litre de solvant.

La solubilité s'exprime en mole par litre.

Remarque 1 : la solubilité S tient compte de toutes les formes sous lesquelles la substance est présente (solubilité moléculaire et solubilité ionique).



Remarque 2 : s est définie par rapport à l'électrolyte. C'est la part de l'électrolyte qui passe sous forme ionique, comme illustrée dans les deux exemples suivants :



Exercice n°1 :

Calculer la solubilité du sulfate de calcium dans l'eau pure à l'aide des données suivantes :

$$\begin{array}{l}
 K_1 = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4(s)]} \text{ avec } pK_1 = 2,3 \\
 K_S = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \text{ avec } pK_S = 5,1
 \end{array}$$

2. Facteurs influençant la solubilité

2.1. La température

Le produit de solubilité K_S est une constante thermodynamique ne dépendant que de la température T .

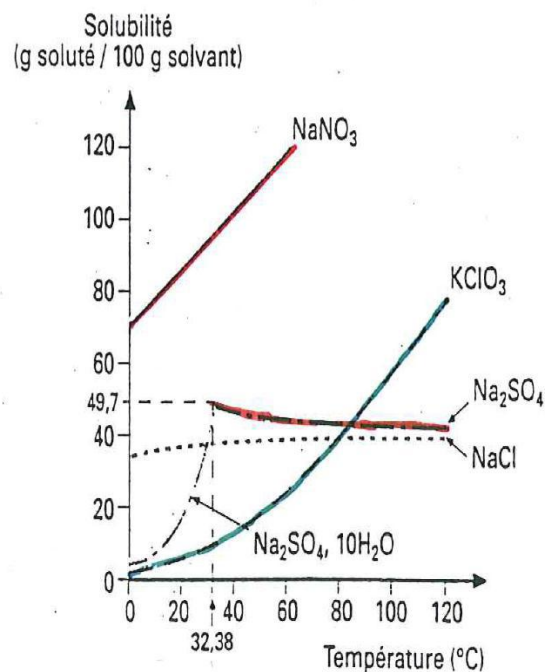
Il obéit à la loi de VanT'Hoff :

$$\frac{d\ln(K_S)}{dT} = \frac{\Delta H_d^0}{RT^2}$$

où ΔH_d^0 est l'enthalpie de dissolution de l'électrolyte.

Dans le cas général, la solubilité augmente avec la température. C'est le cas des électrolytes NaNO_3 , KClO_3 et NaCl comme montré sur la figure ci-dessous.

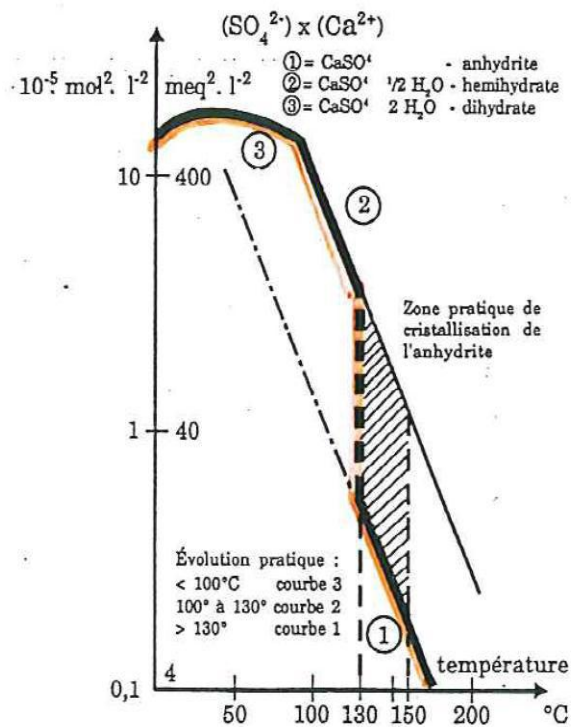
Solubilité de différents sels en fonction de la température.



Le cas de Na_2SO_4 est particulier : la solubilité augmente comme attendu jusqu'à une température de 32,38 °C. Au delà de cette valeur la solubilité diminue lentement. Ce comportement s'explique par un changement au niveau de l'hydratation; la forme décahydratée se décompose en une phase liquide et une phase solide anhydre.

Il existe d'autres cas particuliers comme le carbonate de calcium CaCO_3 et le sulfate de calcium CaSO_4 . Ils sont moins solubles à chaud qu'à froid comme illustré sur la figure ci-dessous.

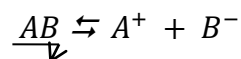
Solubilité du carbonate de calcium CaCO_3 et le sulfate de calcium CaSO_4 en fonction de la température.



Ceci pose des problèmes d'entartrage dans les unités industrielles avec par exemple la formation de dépôts sur les parois de chaudières, ce qui génère des problèmes de transfert thermique et de surchauffes locales.

2.2. L'effet d'ion commun

Principe : il s'agit du déplacement de l'équilibre de dissolution d'un sel par ajout d'un électrolyte qui possède un des deux ions du sel.



L'ajout de A^+ ou de B^- déplace l'équilibre dans le sens de la formation du sel et donc une diminution de la solubilité.

Exercice n°2 :

La solubilité ionique s de Ag_2CrO_4 dans l'eau vaut 10^{-4} M à 25°C . Calculer la solubilité lorsqu'on ajoute :

- 0,1 M de AgNO_3
- 0,1 M de K_2CrO_4

2.3. Influence du pH

Pour illustrer l'influence du pH sur les équilibres de dissolution, prenons l'exemple de la dissolution du nitrite d'argent AgNO_2 en milieu acide.

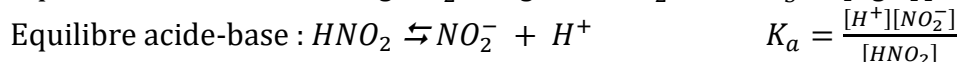
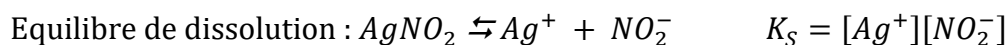
L'ajout de HNO_3 entraîne la dissolution du précipité de $AgNO_2$.



Dissolution du précipité de $AgNO_2$ par ajout d'acide nitrique HNO_3 .

Pour expliquer ce phénomène, il suffit d'établir la relation qui existe entre la solubilité ionique du nitrite d'argent et le pH .

Tout d'abord, il faut écrire l'expression des deux équilibres qui ont lieu simultanément ainsi que les expressions des constantes d'équilibre :



On a également l'égalité suivante obtenue d'après la conservation des espèces à saturation : $[NO_2^-] + [HNO_2] = [Ag^+] = s$.

De l'expression du K_S on tire $[NO_2^-] = K_S/[Ag^+] = K_S/s$.

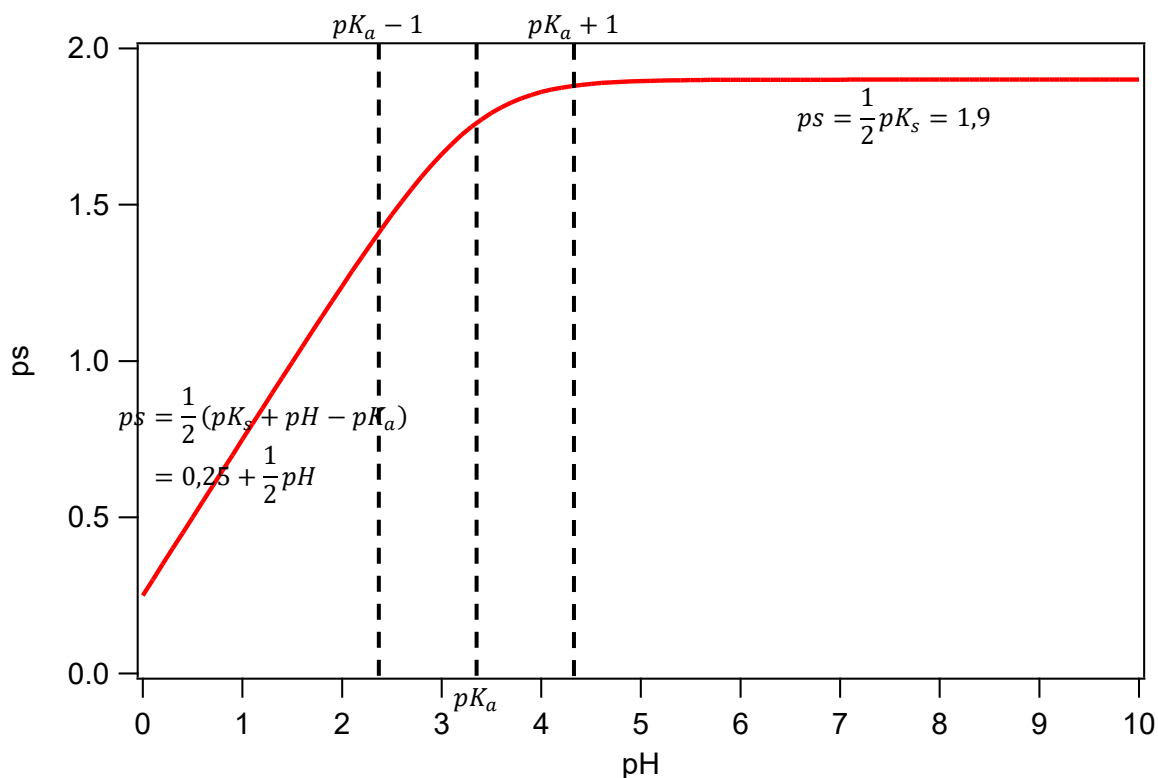
On obtient pour le K_a l'expression suivante : $K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{[H^+]K_S}{s(s - K_S/s)}$ d'où on tire l'expression de s en fonction de $[H^+]$:

$$s = \sqrt{K_S \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)} \text{ avec } [H^+] = 10^{-pH}$$

L'évolution de ps en fonction du pH est donnée sur la figure ci-dessous. La figure a été tracée en utilisant les valeurs numériques suivantes : $pK_S(AgNO_2) = 3,8$ et $pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,3$.

On voit apparaître deux zones distinctes sur cette figure :

- Si $\frac{[H^+]}{K_a} \gg 1$, soit $pH < pK_a - 1$, alors $s = \sqrt{K_S \frac{[H^+]}{K_a}}$ et $ps = \frac{1}{2}(pK_S + pH - pK_a)$ soit $ps = 0,25 + \frac{1}{2}pH$.
- Si $\frac{[H^+]}{K_a} \ll 1$, soit $pH > pK_a + 1$, alors $s = \sqrt{K_S}$ et $ps = \frac{1}{2}pK_S = 1,9$.



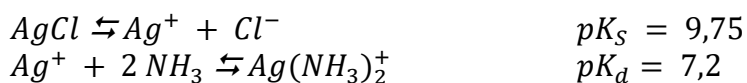
2.4. Complexation

Pour illustrer l'influence de la complexation de l'un des deux ions provenant de la dissolution du sel sur la solubilité, prenons l'exemple de la dissolution du chlorure d'argent ($AgCl$) en milieu ammoniacal :



Influence de la complexation des ions argent sur la dissolution du chlorure d'argent ($AgCl$) en milieu ammoniacal.

Les deux équilibres simultanés à prendre en compte sont l'équilibre de dissolution de $AgCl$ et l'équilibre de complexation des ions Ag^+ par l'ammoniac.

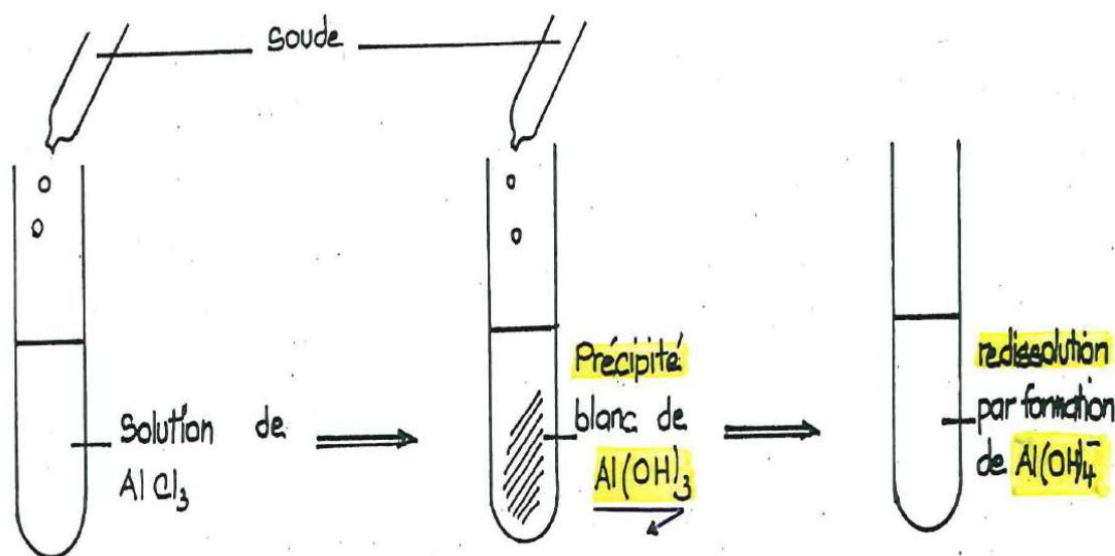


La formation du complexe entraîne la consommation des ions Ag^+ . Ceci a pour effet de déplacer l'équilibre de dissolution dans le sens de la consommation de $AgCl$. Ainsi la solubilité de $AgCl$ augmente.

On peut, comme dans le cas de l'influence du pH sur la solubilité (c.f. section 2.3.) établir une relation entre la solubilité et la concentration de NH_3 .

2.5. Solubilités des hydroxydes métalliques

La plupart de ces hydroxydes restent sous forme de précipité en milieu basique. Certains peuvent se redissoudre à pH élevé par formation de complexes hydroxydes supérieurs comme illustré sur la figure ci-dessous grâce à leur caractère amphotère (exemples : $Al(OH)_3$ et $Zn(OH)_2$).



Redissolution d'un hydroxyde métallique ($Al(OH)_3$) à pH élevé par formation d'un complexe hydroxyde supérieur ($Al(OH)_4^-$).

Exercice n°3 :

On considère le cas d'une solution acide d'aluminium (III) à 10^{-2} M dont on élève progressivement le pH par addition d'une base forte suffisamment concentrée pour pouvoir négliger les variations de volume.

Exprimer et tracer la concentration de $Al(III)$ en solution en fonction du pH .

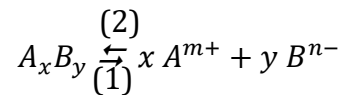
Données :

$$pK_S(Al(OH)_3) = 32 \quad \text{et} \quad K_f(Al^{3+} + 4 OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-) = 10^{33}$$

On négligera la solubilité intrinsèque de $Al(OH)_3$ ainsi que la formation des premiers termes de la série des complexes tel $Al(OH)^{2+}$.

2.6. Résumé

Soit l'équilibre de dissolution suivant :



Les facteurs qui provoquent une diminution de la concentration en A^{m+} et/ou B^{n-} entraînent:

- ⇒ le déplacement de l'équilibre dans le sens (2)
- ⇒ la formation du solide
- ⇒ la diminution de la solubilité

Par exemple l'effet d'ion commun.

Les facteurs qui provoquent une augmentation de la concentration en A^{m+} et/ou B^{n-} entraînent :

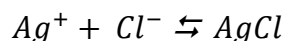
- ⇒ le déplacement de l'équilibre dans le sens (1)
- ⇒ la dissolution du solide
- ⇒ l'augmentation de la solubilité

Par exemple la consommation d'un des deux ions produits par la dissolution du sel par une réaction de complexation.

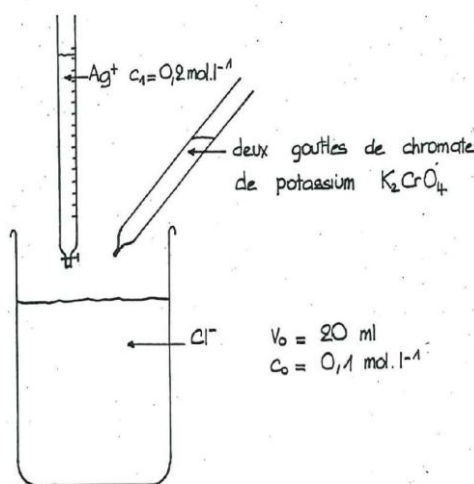
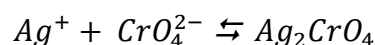
3. Quelques applications de la précipitation

3.1. Méthodes analytiques : dosage des ions Cl^- par la méthode de Mohr

La réaction de dosage des ions Cl^- est la réaction de précipitation suivante :



Pour repérer la fin de la réaction, on utilise les ions chromate CrO_4^{2-} comme indicateur. Ils forment un précipité rouge de en présence de l'excès d'ions Ag^+ .



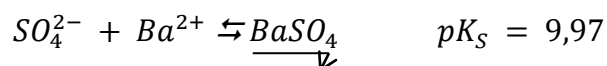
Dosage des ions Cl^- par la méthode de Mohr.

3.2. Dosage par précipitation = gravimétrie

Cette méthode analytique à l'avantage d'être très simple. Elle consiste en les étapes suivantes :

- 1) on précipite l'ion à doser
- 2) on sépare le précipité de la solution
- 3) on pèse la masse de précipité

Exemple : dosage des ions sulfates par ajout de $BaCl_2$. Les ions sulfates précipitent avec Ba^{2+} pour former du $BaSO_4$ solide.



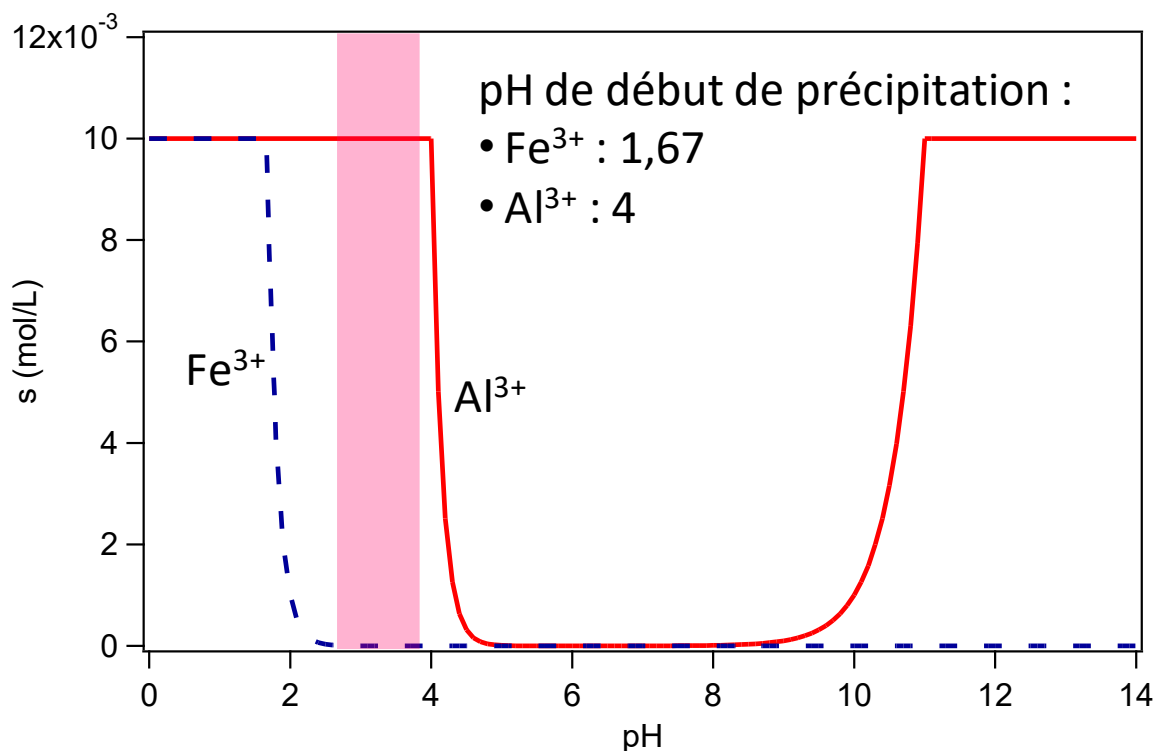
3.3. Méthode de séparation : précipitation sélective en fonction du pH

Principe : on ajuste le pH d'une solution pour faire précipiter sélectivement un ion d'un mélange.

Exemple : séparation de l'alumine (Al_2O_3) de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans la bauxite (procédé Bayer).

L'évolution de la solubilité de l'aluminium en fonction du pH a été établie lors de l'exercice n°3 (c.f. section 2.5.). Un travail similaire permet de tracer sur le même graphe l'évolution de la solubilité du fer en fonction du pH .

On constate que les ions Fe^{3+} précipitent à un pH plus faible que les ions Al^{3+} . Ainsi en maintenant le pH de la solution dans la gamme 2,8-3,9 on précipite les ions Fe^{3+} sans précipiter les ions Al^{3+} .



Evolution de la solubilité de l'aluminium et du fer en fonction du pH.

Exercice n°4 : Précipitation sélective de sulfures en fonction du pH

Soit une solution telle que : $[Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10^{-2}$ mol/L. On la sature en sulfure de dihydrogène après l'avoir tamponnée à un pH choisi, sans que ces opérations aient entraîné une variation notable du volume de la solution.

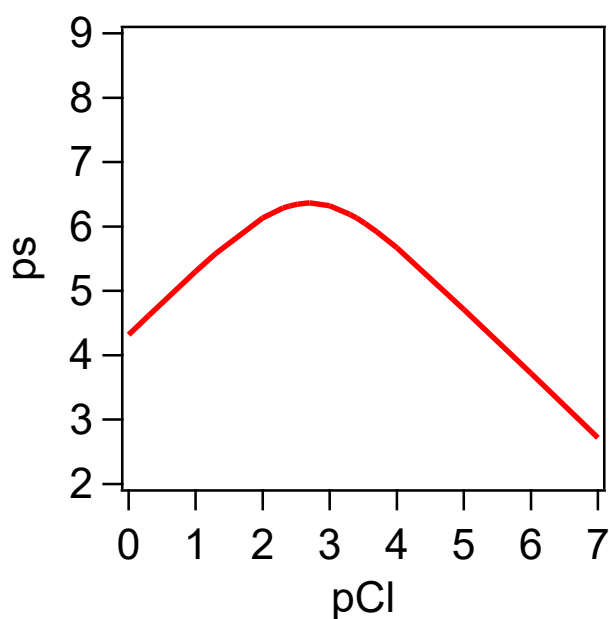
Dans quel domaine de pH faut-il opérer pour précipiter le sulfure de cadmium (à 0.1% près) sans précipiter le sulfure de zinc ?

Données :

- $pK_S(\text{CdS}) = 26$ et $pK_S(\text{ZnS}) = 21$
- Constante acide-base pour l'acide sulfhydrique H_2S à 25°C , $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 13$.
- Solution saturée de H_2S : $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L}$ à 298 K sous 105 Pa .
- Remarque : on maintient la saturation en sulfure de dihydrogène tout au long de l'expérience.

Exercice n°5 : Solubilité de l'argent en milieu chlorure

La solubilité de Ag^+ en milieu chlorure dépend de la concentration en ions chlorure comme le montre le graphe $ps = f(p\text{Cl})$.



Interprétez qualitativement l'évolution de la solubilité de Ag^+ en fonction de la concentration des ions chlorure.

Etablir la relation théorique entre ps et $p\text{Cl}$.

Données :

$$K_S(\text{AgCl}) = 10^{-9,72}$$

Constantes globales de formation des complexes $\text{AgCl}_{(c)}$ et AgCl_2^- : $\beta_1 = 10^{3,1}$ et $\beta_2 = 10^{5,4}$.



GROUPE ENSIC – Nancy
Université de Lorraine

Filière Ingénieur des Industries
Chimiques

Chimie des Ions en Solution

Electrodes

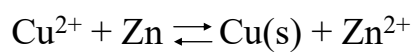
Fabrice Mutelet

Cours de 1^{ère} année

Semestre n°6

Réactions d'oxydo-réduction

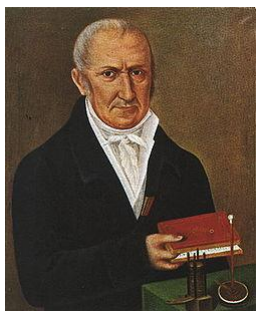
- Mélange d'un oxydant et d'un réducteur



- Cellule électrochimique
- Chaque demi-réaction est dans une « demi cellule » reliée électriquement.

2

Pile Volta (1799)

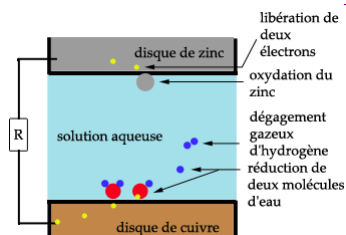
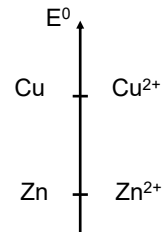
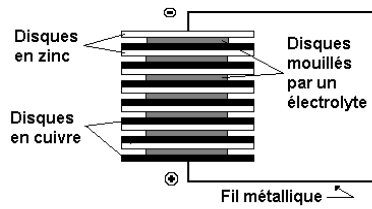


Alessandro Volta



3

Pile Volta (1799)



Oxydation du zinc: $\text{Zn} = 2 \text{e}^- + \text{Zn}^{2+}$

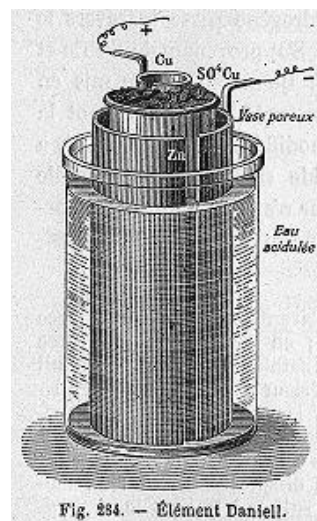
Réduction de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = 2 \text{HO}^- + \text{H}_2$

4

Pile Daniell (1836)

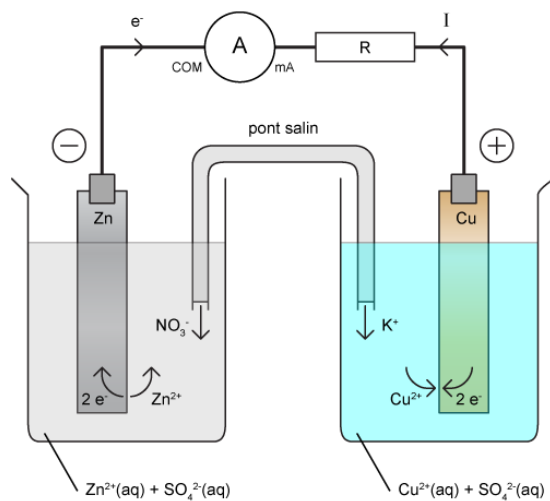


John Frederic Daniell (1790/1845)



5

Pile Daniell (1836)

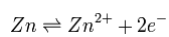


6

Pile Daniell (1836)

Demi-pile du zinc

Le couple Zn^{2+} / Zn est impliqué dans la demi-équation d'oxydo-réduction :



L'équation de Nernst qui lui est associée est :

$$E_{Zn} = E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{R.T}{2.F} \ln a(Zn^{2+}) \approx E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Zn^{2+}]}{C^{\circ}} \right)$$

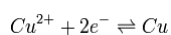
où le potentiel standard vaut : $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$

7

Pile Daniell (1836)

Demi-pile du zinc

Le couple Cu^{2+} / Cu est impliqué dans la demi-équation d'oxydo-réduction :



L'équation de Nernst qui lui est associée est :

$$E_{Cu} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{RT}{2F} \ln a(Cu^{2+}) \approx E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

où le potentiel standard vaut : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34V$

Prévision de l'évolution chimique



8

Type de cellules électrochimiques

Deux types de cellules:

- Cellule électrolytique:

Réaction non spontanée et irréversible. Une source de courant externe est nécessaire pour effectuer des réactions de transfert d'électrons.

- Cellule galvanique:

Réaction spontanée et réversible. Produit de l'électricité à partir de réactions qui se produisent spontanément lorsque les électrodes sont connectées électriquement.

9

Réversible	Irréversible
Cellule Galvanique	Cellule Electrolytique
1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \\ \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} \end{array} \right.$	1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \end{array} \right.$
Par application d'une source externe de courant continu	
2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \\ \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} \end{array} \right.$	2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \end{array} \right.$

10

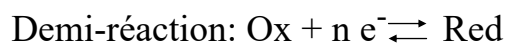
Définition: Anode - Cathode

- **Anode**: électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation « perte d'électrons »
 - Cellule galvanique : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 - Cellule électrolytique: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- **Cathode**: électrode à laquelle a lieu une réaction de réduction « gain d'électrons »
 - Cellule galvanique : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
 - Cellule électrolytique : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

11

Potentiel d'électrode

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$



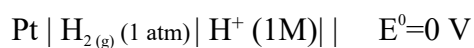
Equation de Nernst à l'équilibre:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{Ox.}}}{a_{\text{Red.}}}$$

12

Electrodes de référence

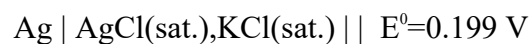
- Electrode standard de référence à hydrogène



- Electrode de référence au calomel

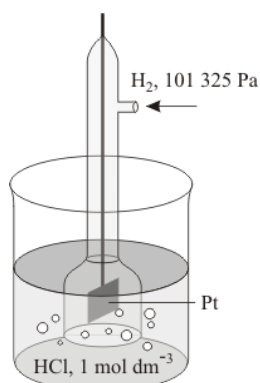


- Electrode de référence d'Argent



13

Electrode à Hydrogène



L'électrode d'hydrogène $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) (1 \text{ atm}) | 1 \text{M H}^+ ||$ est le système de référence universel:

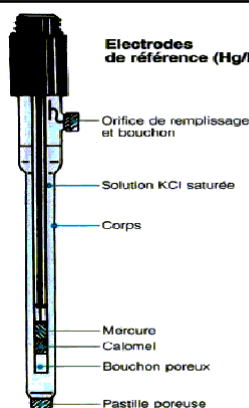
$$E^\circ = 0.00 \text{ V (par définition)}$$

Par contre, l'électrode standard d'hydrogène n'est pas pratique à employer (barbotage de $\text{H}_2(\text{g})$).

Aussi lui préfère-t-on souvent d'autres électrodes plus adaptées à un usage particulier.

1

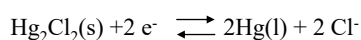
Electrode calomel



L'électrode au calomel est l'électrode de référence la plus couramment utilisée.

Le système électrochimique de l'électrode est constitué de :
 $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^- // , \text{KCl saturé}.$

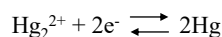
Le potentiel de cette électrode est :
 $E^\circ = 0,244 \text{ V à } 25^\circ\text{C, dans KCl saturé}.$



Electrode de référence utilisée pour les dosages pH-métriques et pour la plupart des dosages potentiométriques.

Attention: Ne pas utiliser si les ions chlorures sont susceptibles de réagir avec un composé présent dans la solution (Par ex. Ag^+ peut former un précipité AgCl).

Electrode calomel



Le potentiel E de l' électrode est de la forme suivante:

$$E = E^\circ + 0.03 \log (\text{Hg}_2^{2+})$$

La solution au contact du mercure métallique est saturée en chlorure mercurieux le produit de solubilité K_s de ce sel est atteint.

$$\text{On a alors } (\text{Hg}_2^{2+}).(\text{Cl}^-)^2 = K_s$$

A partir de là, on remplace (Hg_2^{2+}) par son expression en fonction de K_s dans l' écriture de E, potentiel de l' électrode.

$$E = E^\circ + 0.03 \log K_s - 0.06 \log (\text{Cl}^-) \quad \text{avec } K_s = 10^{-18}$$

$$\text{Nous aurons donc: } E = 0.25 - 0.06 \log (\text{Cl}^-)$$

Si la solution est saturée en chlorure de potassium le potentiel pris par l' électrode au calomel est de 0.244 V/ENH.

16

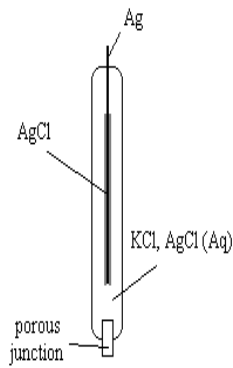
Electrode calomel

Potentiel de l'électrode au calomel non saturée en fonction de la concentration en KCl (à 25 °C, par rapport à l'électrode à hydrogène ENH)				
Concentration (mol.L ⁻¹)	Sat.	3,5	1,0	0,1
E / ENH (mV)	244,4	252,0	283,0	335,6

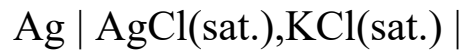
Potentiel de l'électrode au calomel saturée en fonction de la température (par rapport à l'électrode à hydrogène ENH)							
T (°C)	0	10	20	25	30	40	50
E / ENH (mV)	260,2	254,1	247,7	244,4	241,1	234,3	227,2

17

Electrode de référence Ag/AgCl



Electrode d'argent plongeant dans une solution saturée en chlorure d'argent et en chlorure de potassium

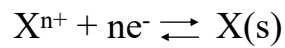


$$E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = + 0,199 \text{ V.}$$

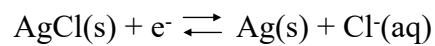
18

Electrodes indicatrices

- Electrodes de première espèce



- Electrodes de seconde espèce

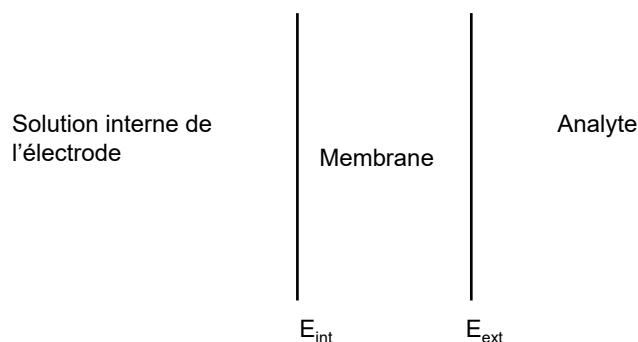


- Electrodes métalliques inertes

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

19

Fonctionnement d'une électrode



Différence de potentiel entre la paroi interne et externe.

20

Electrodes indicatrices

- Electrodes de première espèce

$$X^{n+} + ne^- \rightleftharpoons X(s)$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log a_{X^{n+}} = E^0 - \frac{0.059}{n} \cdot pX$$

A titre d'exemple: Ag, Cd, Cu, Pb, Zn ...

$$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu(s)$$

$$K_{eq} = \frac{a_{Cu(s)}}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$E_{ind} = E^0 - \frac{RT}{nF} \log K_{eq}$$

$$E_{ind} = E^0_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$= 0.337 \text{ V} - 0.296 pCu$$

21

Electrodes indicatrices

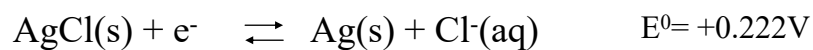
Les électrodes de 1^{ère} espèce sont:

- Simples,
- Peu sélectives,
- Certains métaux sont facilement oxydables,
- Certains métaux se dissolvent en milieu acide.

22

Electrodes indicatrices

- Electrodes de seconde espèce



$$E_{\text{ind}} = +0.222 - \frac{0.0592}{n} \cdot \log a_{\text{Cl}^-} = +0.222 + 0.0592 \cdot p\text{Cl}$$

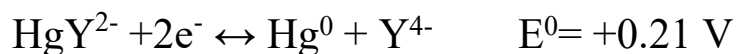
A titre d'exemple: Ag/Cl⁻, Hg/Y⁴⁺ ...

23

Electrodes indicatrices

- Electrodes de seconde espèce

Exemple: Utilisation de l'électrode de mercure pour le dosage de l'EDTA



$$E_{\text{ind}} = E^0 - \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

$K_f = 6.3 \cdot 10^{21} \gg$ la concentration en HgY^{2-} est quasi constante dans un large domaine de concentration en Y^{4-} .

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0.059}{2} \cdot \log a_{\text{Y}^{4-}}$$

24

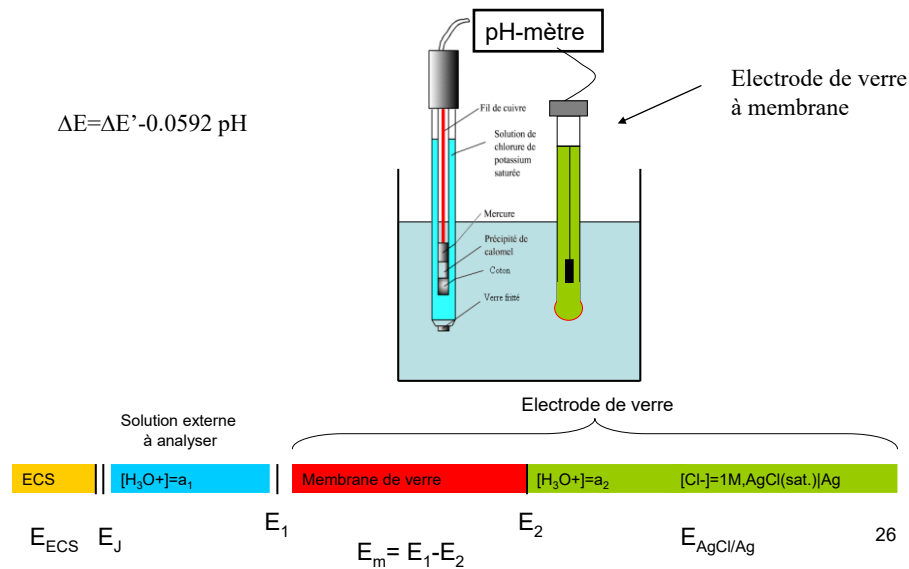
Electrodes à membranes



- Electrode de verre indicatrice de pH

25

Electrode de verre indicatrice de pH



Electrode de verre indicatrice de pH

Potentiel de membrane

$$E_m = E_1 - E_2 = 0.0592 \cdot \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \quad E_m = L' + 0.0592 \cdot \log(a_1) = L' - 0.0592 \cdot pH$$

Potentiel de l'électrode de verre (indicatrice)

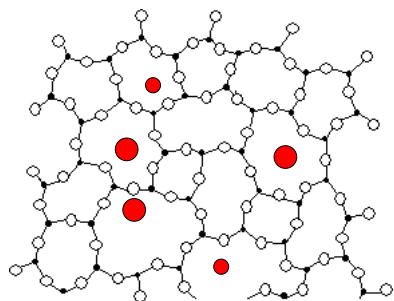
$$E_{ind} = E_m + E_{AgCl/Ag} - E_{Asymétrique}$$



Lié à l'état de surface interne et externe

27

Electrode de verre indicatrice de pH



Membrane en verre de Corning 015:

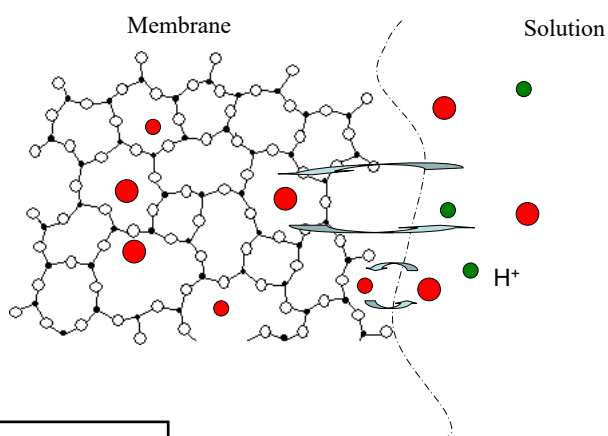
- 22% Na_2O
- 6% CaO
- 72% SiO_2

● : cations • : silicium ○ : oxygène

Chaque atome de Silicium est lié avec quatre atomes d'oxygène formant ainsi des tétraèdres SiO_4 .

28

Electrode de verre indicatrice de pH



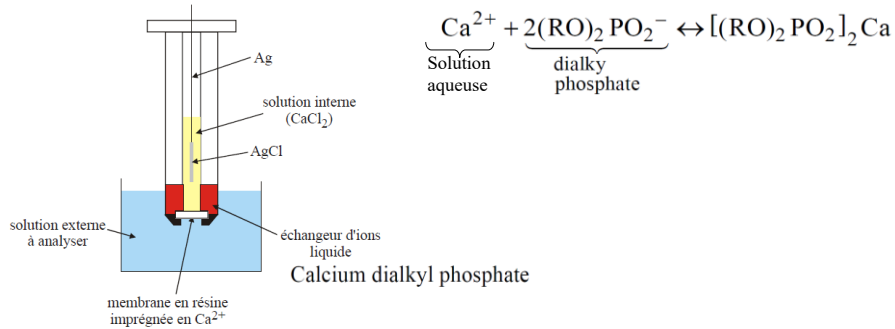
● : cations
○ : oxygène
• : silicium

Interface
solution-membrane

29

Electrode à membrane liquide

Cas de l'électrode spécifique à ion Ca^{2+}

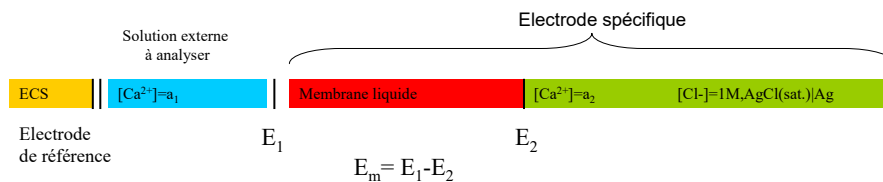


Domaine de concentration de 1M à $5 \cdot 10^{-7}$

Interférences possibles avec Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et Hg^{2+}

30

Electrode à membrane liquide



$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{a_1}{a_2}$$

Dans la solution interne $[\text{Ca}^{2+}] = a_2 = \text{constante}$:

$$E_m = C_{ste} + \frac{0.059}{2} \cdot \log a_1$$

31

TABLE 23-4 Liquid Membrane Electrodes^{a,b}

Analyte Ion	Concentration Range, M	Interferences ^c
Ca ²⁺	10 ⁰ to 5 × 10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ Pb ²⁺ ; 4 × 10 ⁻³ Hg ²⁺ , H ⁺ , 6 × 10 ⁻³ Sr ²⁺ ; 2 × 10 ⁻² Fe ²⁺ ; 4 × 10 ⁻² Cu ²⁺ ; 5 × 10 ⁻² Ni ²⁺ ; 0.2 NH ₃ ; 0.2 Na ⁺ ; 0.3 Tris ⁺ ; 0.3 Li ⁺ ; 0.4 K ⁺ ; 0.7 Ba ²⁺ ; 1.0 Zn ²⁺ ; 1.0 Mg ²⁺
BF ₄ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻⁷ ClO ₄ ⁻ ; 5 × 10 ⁻⁶ I ⁻ ; 5 × 10 ⁻⁵ ClO ₃ ⁻ ; 5 × 10 ⁻⁴ CN ⁻ ; 10 ⁻³ Br ⁻ ; 10 ⁻³ NO ₂ ⁻ ; 5 × 10 ⁻³ NO ₃ ⁻ ; 3 × 10 ⁻³ HCO ₃ ⁻ ; 5 × 10 ⁻² Cl ⁻ ; 8 × 10 ⁻² H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ ; 0.2 OAc ⁻ ; 0.6 F ⁻ ; 1.0 SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ ClO ₄ ⁻ ; 5 × 10 ⁻⁶ I ⁻ ; 5 × 10 ⁻⁵ ClO ₃ ⁻ ; 10 ⁻⁴ CN ⁻ ; 7 × 10 ⁻⁴ Br ⁻ ; 10 ⁻³ HS ⁻ ; 10 ⁻² HCO ₃ ⁻ ; 2 × 10 ⁻² CO ₃ ²⁻ ; 3 × 10 ⁻² Cl ⁻ ; 5 × 10 ⁻² H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ ; 0.2 OAc ⁻ ; 0.6 F ⁻ ; 1.0 SO ₄ ²⁻
ClO ₄ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻³ I ⁻ ; 2 × 10 ⁻² ClO ₃ ⁻ ; 4 × 10 ⁻² CN ⁻ , Br ⁻ ; 5 × 10 ⁻² NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ ; 2 HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , OAc ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻
K ⁺	10 ⁰ to 10 ⁻⁶	3 × 10 ⁻⁴ Cs ⁺ ; 6 × 10 ⁻³ NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ ; 10 ⁻² H ⁺ ; 1.0 Ag ⁺ , Tris ⁺ ; 2.0 Li ⁺ , Na ⁺
Water Hardness (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	10 ⁻³ to 6 × 10 ⁻⁶	3 × 10 ⁻⁵ Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ; 10 ⁻⁴ Ni ²⁺ ; 4 × 10 ⁻⁴ Sr ²⁺ ; 6 × 10 ⁻⁵ Fe ²⁺ ; 6 × 10 ⁻⁴ Ba ²⁺ ; 3 × 10 ⁻² Na ⁺ ; 0.1 K ⁺

^aFrom: *Handbook of Electrode Technology*, pp. 10-13, Appendix, Orion Research: Cambridge, MA, 1982. With permission.

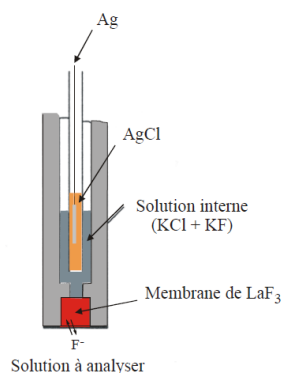
^bAll of the electrodes except the last are of the newer type in which the liquid ion exchanger or neutral carrier is supported in a plastic matrix.

^cThe numbers in front of each ion represent the molar concentration of that ion that gives a 10% error when the analyte concentration is 10⁻³ M.

32

Electrode à membrane cristalline

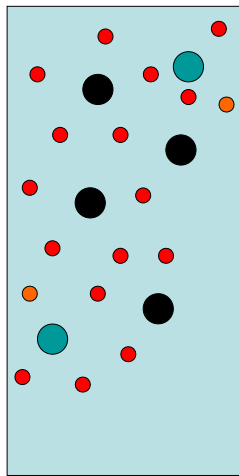
Electrode spécifique à ions fluorures



$$E = E'_0 - 0.059 \log a_{F^-} = E'_0 + 0.059 \text{ pF}$$

33

Structure du cristal de LaF_3



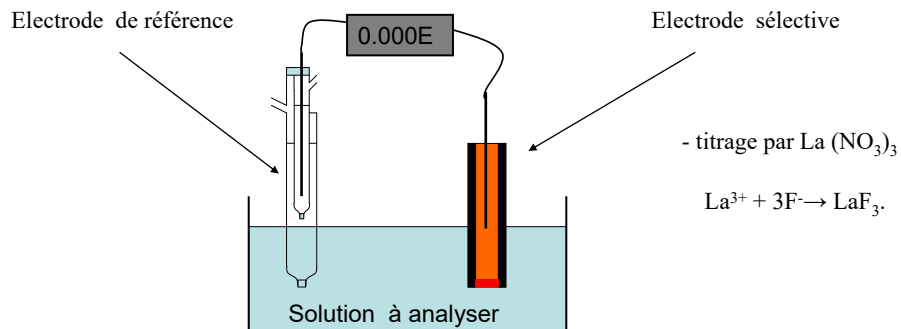
Le cristal est dopé à EuF_2

- : Eu^{2+}
- : La^{3+}
- : F^-
- : Lacune

Création de lacunes facilitant la mobilité des ions F^-

34

Dosage direct



On suit $E = f(v)$. ATTENTION le point d'équivalence n'est pas le point d'inflexion.

On peut démontrer que:

- à l'inflexion $(\text{F}^-)_{\text{inf}}^4 = 27 K_s$

- à l'équivalence $(\text{F}^-)_{\text{eq}}^4 = 3 K_s$

Le potentiel à l'équivalence sera donc : $E_{\text{eq}} = E_{\text{inf}} + 14 \text{ mV}$.

35

Dosage par la méthode des ajouts dosés

- Introduire un volume de la solution à doser dans un bêcher
- Ajouter de tampon de pH 5 spécial (T.I.S.A.B. : "Total Ionic Strength Acetic Buffer").
- Mesurer le potentiel de l'électrode sélective E /E.C.S.
- Ajouter à la seringue un volume v d'une solution étalon (NaF 0.1 M).
- Mesurer de nouveau le potentiel de l'électrode.
- Effectuer de la même façon un deuxième puis un troisième ajout en mesurant à chaque fois

- Pour une solution de concentration inconnue, on aura : $E_1 = Cte - \frac{RT}{F} \cdot \ln(\gamma_x \cdot C_x)$

- Si on ajoute ΔC_x connue : $E_2 = Cte - \frac{RT}{F} \cdot \ln(\gamma_x \cdot (C_x + \Delta C_x))$

- Donc pour le i ième ajout : $\frac{C_x}{\Delta C_x} = \frac{i}{10^{(\Delta E/s)} - 1}$ avec $s = \frac{RT}{F} \ln 10$ $\Delta E = E_i - E_1$

TD 1

Exercice 1

On plonge une tige de fer respectivement :

- dans une solution de Ag^+
- dans une solution de Zn^{2+}

Expliquer qualitativement ce que l'on observe dans chaque cas.

Etablir ensuite la relation entre la constante d'équilibre et les potentiels normaux dans l'un des deux cas précédents.

Exercice 2

Le potentiel de l'électrode normale au calomel est $+0.285 \text{ V}$ à 25°C (par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène). En assimilant activité et concentration, estimez le potentiel de l'électrode au calomel déci-normale (N/10). On expliquera soigneusement le fonctionnement de l'électrode au calomel.

Dans les tables, on lit, pour l'électrode N/10, un potentiel de $+0.338 \text{ V}$. Expliquer qualitativement l'origine de la différence entre votre résultat et la valeur tabulée.

Exercice 3

Une enceinte fermée contient 1 litre d'un monoacide fort AH dans laquelle on immerge entièrement, au temps $t=0$, un barreau de plomb de 600g. Au-dessus de cette solution, se trouve un volume gazeux de 1 litre également, contenant de l'air à la pression initiale $P_0 = 1$ atmosphère (à $t=0$). L'ensemble est isotherme à une température de 25°C . Le pH de la solution est maintenu, tout au long de la réaction, égal à 1 par addition d'acide concentré.

On fera les approximations suivantes :

- les volumes de liquides et gazeux restent constants au cours de la réaction.
- on ne tiendra pas compte des coefficients d'activité.

Que se passe-t-il qualitativement et quantitativement ?

Quelle est la composition des phases gazeuse et liquide, et quelle quantité de plomb reste t'il lorsque les bulles cessent de se dégager ?

TD 2

Une pile est composée des 2 « demi piles » suivantes :

- une plaque de zinc (électrode 1) plonge dans une solution 0.001 N de nitrate de zinc ;
- une plaque de cuivre (électrode 2) plonge dans une solution 0.0006 N d'orthophosphate cuivrique (on suppose pour les besoins de l'exercice que la solubilité de ce sel est suffisante).

Les deux solutions sont séparées par une paroi poreuse.

Dans le circuit extérieur, on dispose une autre pile (dite « pile extérieure ») de f.e.m. stable 1.2 V. Le pôle + de cette pile est relié à l'électrode de cuivre et le pôle – à l'électrode de zinc.

- 1- En l'absence de pile extérieur, quels seraient les pôles + et – de la pile étudiée ?
On expliquera comment on peut répondre à cette question qualitativement sans connaître les potentiels normaux.
- 2- En présence de la pile extérieure, peut-on prévoir ce qui se passe dans la pile étudiée par la simple prise en compte des potentiels normaux ? Expliquez.
Avant de faire des calculs détaillés (question 3), envisagez les deux cas de figure a priori possibles et décrivez, chaque fois, les phénomènes qui ont lieu aux électrodes de la pile étudiée : pôles + et -, anode, cathode, mouvement des électrons, équation globale d'oxydo-réduction.
- 3- Faire le calcul complet permettant de conclure (en utilisant la loi limite de Debye et Hückel). Que se passe-t-il dans la paroi poreuse ?

Données :

$$RT/F=0.059 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$$



ENSIC



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

GROUPE ENSIC – Nancy

Université de Lorraine

Filière Ingénieur des Industries

Chimiques

Chimie des Ions en Solution

Réactions d'oxydo-réduction

Fabrice Mutelet

Cours de 1^{ère} année

Semestre n°6

Réactions d'oxydoréduction

- I. Définitions de base :
oxydant, réducteur, degré d'oxydation
- II. Potentiel d'oxydoréduction des solutions
 - II.1. Solution contenant l'oxydant et le réducteur conjugué :
potentiel d'une électrode, domaines de prédominance
 - II.2. Solution contenant deux couples :
constante d'équilibre, propriétés oxydoréductrices de l'eau
- III. Equilibres variés
 - III.1. Oxydoréduction et complexation
 - III.2. Oxydoréduction et précipitation
 - III.3. Oxydoréduction et pH

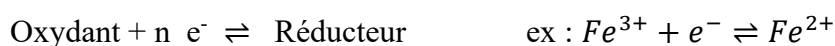
I. Définitions de base :

Les réactions d'oxydoréduction sont des réactions d'échanges d'électrons.

Les oxydants peuvent fixer des électrons : ce sont des accepteurs d'électrons.

Les réducteurs peuvent céder des électrons : ils sont donneurs d'électrons.

A tout oxydant, il correspond un réducteur conjugué. Le couple oxydant-réducteur ou couple rédox est défini par la relation :



Le degré d'oxydation d'un élément est :

* soit la charge de cet élément s'il existe sous forme d'ion hydraté :

(Fe^{3+})_{aq} : le fer est au degré d'oxydation III

* soit la charge qui serait affectée à cet élément si toutes les liaisons chimiques auxquelles cet élément participe étaient rompues, les électrons de chaque liaison étant affectés à l'élément chimique le plus électronégatif.

Dans H_2O : H est au degré d'oxydation (+I), O est au degré (-II), dans Cl_2 , Cl est au degré d'oxydation (0), dans $KMnO_4$, Mn est (+VII). Un élément peut avoir plusieurs degrés d'oxydation, le degré d'oxydation peut ne pas être un nombre entier: exemple du soufre : S (0), $S_2O_3^{2-}$ (+II), $S_4O_6^{2-}$ (5/2).

II. Potentiel d'oxydoréduction des solutions.

II.1. Solution contenant l'oxydant et le réducteur conjugué.

L'échange d'électrons entre oxydant et réducteur peut être réalisé soit directement en solution soit par intermédiaire d'un conducteur métallique. L'association d'un conducteur électronique (métal) et d'un conducteur ionique (solution aqueuse d'un sel, par exemple) constitue une électrode.

Soit l'électrode constituée par association d'un fil de platine et d'une solution aqueuse des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} : quand l'équilibre s'établit entre le conducteur et l'électrolyte, on peut calculer le potentiel d'équilibre de l'électrode grâce à la **relation de Nernst** :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = E^\circ + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{avec :}$$

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T = température en Kelvin, $F = 95485 \text{ Coulomb}$

n = nombre de moles d'électrons échangés par mole d'oxydant.

E = potentiel rédox du couple Ox/Red par rapport à l'électrode à hydrogène en fonction des activités des espèces Ox et Red.

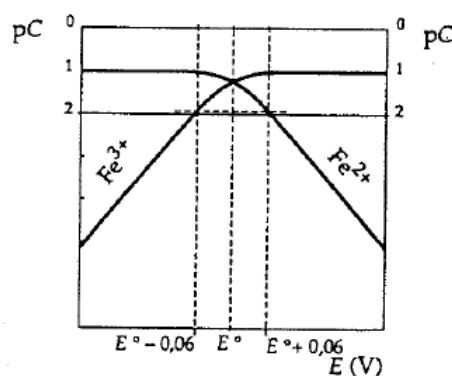
E° = potentiel standard (valeur mesurée quand $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$) $E_{Fe^{3+};Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$

Domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur.

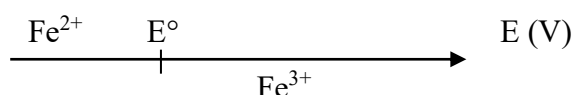
Considérons le système décrit plus haut avec les concentrations $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$. Le potentiel E varie suivant la valeur du rapport $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$:

si $[Fe^{3+}] = 10 [Fe^{2+}]$, $E = E^\circ + 0,06 \text{ V}$ si $[Fe^{2+}] = 10 [Fe^{3+}]$, $E = E^\circ - 0,06 \text{ V}$

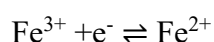
Un faible écart des potentiels correspond à un écart important des concentrations. (c.f. le diagramme):



En approximation, la valeur E° correspond à la frontière des domaines de prédominance de la forme oxydée (Fe^{3+}) et de la forme réduite (Fe^{2+}).

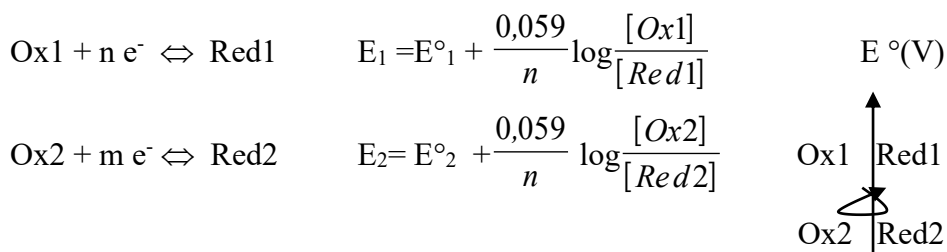


Si on impose à l'électrode le potentiel supérieur au potentiel d'équilibre, l'équilibre sera perturbé et le fer présent en solution va s'oxyder : $Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$, si on impose le potentiel plus bas que le potentiel d'équilibre, le fer va se réduire :

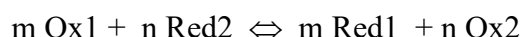


II.2. Solution contenant deux couples.

Lorsque deux couples rédox sont mis en présence dans un même milieu, une réaction d'échange peut intervenir directement entre l'accepteur de l'un des couples et le donneur de l'autre couple :



Ces deux couples peuvent réagir spontanément selon la réaction :



De la condition d'équilibre $E_1 = E_2$, on déduit :

$$\log K = \frac{mn}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

Si $E^\circ_1 > E^\circ_2$ alors $K \gg 1$, si $E^\circ_1 < E^\circ_2$ alors $K \ll 1$. La réaction est quantitative si $\log K \geq 4$

Pour $m, n = 1$, c'est le cas si $E^\circ_1 - E^\circ_2 = 4 \times 0,059 = 0,24 \text{ V}$.

L'examen d'une échelle redox permet de prévoir si la constante de réaction sera grande. Un écart de quelques dixièmes de volts permet de considérer que la réaction est quantitative. La comparaison des potentiels standard E°_1 et E°_2 ne permet pas de prévoir avec rigueur le sens de la réaction, pour cela il faut comparer les potentiels d'équilibre E_1 et E_2 .

La relation de Nernst est utile pour prévoir la possibilité de la réaction de point de vue thermodynamique, mais cette étude ne tient pas compte de la vitesse de la réaction.

Propriétés oxydoréductrices de l'eau

Les réactions étudiées sont réalisées dans l'eau. L'eau peut intervenir en tant qu'oxydant ou en tant que réducteur. L'eau peut être réduite selon :



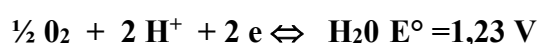
Le potentiel d'équilibre a pour expression :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2 / c^\circ}{p_{\text{H}_2} / p^\circ}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = - 0,06 \text{ pH}$$

$$p^\circ = 1 \text{ bar}, c^\circ = 1 \text{ mol/L}$$

Elle peut être oxydée selon :



Le potentiel d'équilibre a pour expression :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{c^\circ p^\circ}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Le domaine 0 - 1,23 V constitue le domaine d'électroactivité théorique de l'eau. Aucun potentiel extérieur à ces limites ne peut être observé de façon thermodynamiquement stable. Cependant, les réactions rédox de l'eau étant généralement lentes, de tels potentiels peuvent être observés de façon durable sans qu'il y ait oxydation ou réduction notable de l'eau. C'est le cas de nombreuses solutions d'oxydants ou de réducteurs qui, bien que thermodynamiquement instables, peuvent subsister longtemps à l'état métastable (ex : solutions aqueuses de KMnO_4 ou de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

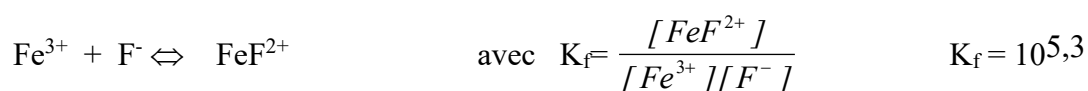
III.1. Oxydoréduction et complexation

Variation des propriétés oxydo-réductrices par formation de complexes.

Soit le système rédox:



Ajoutons des ions fluorures à la solution, il se forme l'ion complexe FeF^{2+} :



$$E = E^\circ - 0,06 \log K_f + 0,06 \log \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]}$$

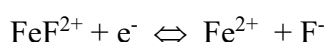
$$E = E^{\circ'} + 0,06 \log \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]} \quad E^{\circ'}: \text{potentiel normal apparent}$$

L'addition d'ions fluorures a fait disparaître des ions ferriques, le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ a diminué, E a baissé, la solution est devenue moins oxydante, donc plus réductrice.

La formation d'un complexe affaiblit les propriétés oxydantes ou réductrices de l'ion complexé,

Les propriétés de l'ion conjugué se trouvent renforcées.

On peut écrire le système oxydo-réducteur global:



et on peut définir un nouveau potentiel standard apparent du système

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu fluorure :

$$E = E^{\circ'} + 0,06 \log \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]}$$

$$E^{\circ'} = E^\circ - 0,06 \log K_f$$

On voit que $E^{\circ'}$ (et E) est d'autant plus petit que la valeur de K_f est plus grande.

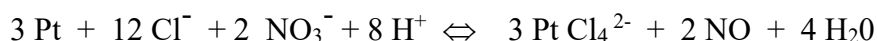
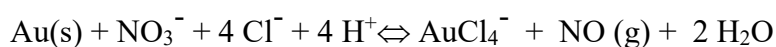
Application : Métallurgie de l'or

Exercice 1 :

L'or est un métal très peu oxydable. Les acides ne peuvent pas l'attaquer $E^{\circ}_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,7 \text{ V}$. La méthode utilisée pour extraire l'or de ses minerais (où il est présent sous forme des paillettes Au (0) est la lixiviation par des solutions de cyanure (0,1 à 0,5 %) . Justifier la méthode en sachant que $K_f_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = 10^{38,3}$.

Exercice 2

« L'eau régale », un mélange de 2/3 d'acide chlorhydrique et de 1/3 d'acide nitrique concentrés peut attaquer l'or ou le platine selon les réactions suivantes:



Expliquer le mécanisme de la dissolution du platine.

$$E^{\circ}_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 1,19 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,96 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,4 \text{ V} \quad K_{f_{\text{PtCl}_4^{2-}}} = 10^{16}$$

Remarque : Aucun des deux acides, quand il est seul, n'est capable d'attaquer le platine.

Cas où l'oxydant et le réducteur sont tous les deux complexés:

Exercice 3 :

En présence d'ions cyanures CN^- , les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} forment respectivement les ions complexes ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ou ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de constante de formation respective $K_{f1} = 10^{31}$ et $K_{f2} = 10^{24}$. Justifier la valeur du potentiel standard apparent du fer dans le milieu cyanure, $E^{\circ'} = 0,35 \text{ V}$.

III.2. Oxydoréduction et précipitation.

La précipitation de la forme oxydée ou réduite d'un couple rédox peut modifier la valeur apparente de son potentiel standard.



$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

En milieu chlorure, l'ion Ag^+ participe à l'équilibre de précipitation :



$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \text{ pKs} - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E^{\circ'} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \text{ pKs} \quad E^{\circ'} = 0,8 - (0,06 \cdot 9,8) = 0,21 \text{ V.}$$

La précipitation de l'ion Ag^+ , forme oxydée du couple Ag^+/Ag a fait diminuer son potentiel.

La précipitation de la forme réduite augmente le potentiel du système.

On constate que complexation ou précipitation d'une des deux formes d'un système rédox provoque le même sens de variation du potentiel.

Exercice 4 :

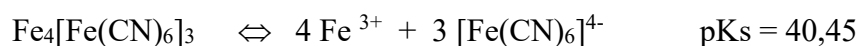
Dans un bécher contenant une solution d'iodure de potassium KI, on verse une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$. Y a-t-il réaction ? Justifier.

Données : $E^\circ [Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-} = 0,35 \text{ V}$

$E^\circ I_2/I^- = 0,52 \text{ V}$

On ajoute en excès, dans le mélange précédent, une solution de chlorure de fer (III).

Justifier, à l'aide d'un résultat numérique, les réactions qui vont avoir lieu, sachant que les ions fer (III) et les ions hexacyanoferrates (II) précipitent, formant un précipité bleu :



Exercice 5:

Expliquer les phénomènes suivants et justifier par un calcul. Ecrire les reactions correspondantes:

A/ MnS peut-être dissout dans l'acide chlorhydrique. Pourquoi? Expliquer le mécanisme. Démontrer par le calcul.

B/ CuS et HgS sont peu solubles dans HCl. Pourquoi? Démontrer par le calcul.

C/ CuS peut-être dissout dans HNO_3 . Pourquoi? Démontrer par le calcul.

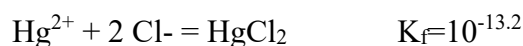
D/ HgS ne peut-être solubilisé dans HNO_3 . Pourquoi? Démontrer par le calcul.

Données:

$$K_s = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-9.6}$$

$$K_s = [Cu^{2+}][S^{2-}] = 10^{-35.2}$$

$$K_s = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 10^{-52}$$



III.3. Oxydoréduction et pH. Diagramme potentiel-pH.

Dans le but de faciliter la prévision des réactions, il est intéressant de tracer l'évolution du potentiel apparent du système en fonction du pH.

Un diagramme potentiel-pH est tracé dans des conditions de concentrations bien précises. Pour cela on fixe conventionnellement la concentration totale en élément dissous. Sur les droites séparant les domaines de prédominance de deux espèces dissoutes, le rapport de leur concentration dans la formule de Nernst est pris égal à 1. Entre les espèces considérées deux à deux, existent deux sortes d'équilibres : les équilibres acido-basiques et les équilibres d'oxydoréduction.

Méthodologie du tracé d'un diagramme $E = f(\text{pH})$

1. Identifier toutes les espèces : faire un **listing**
2. **Classer** des composés par degré d'oxydation
3. Dans le même degré d'oxydation, **répartir les espèces** en fonction du pH
4. Construire le **diagramme qualitatif**
5. **Ecrire les équations** et **tracer les domaines** d'existence avec les limites de prépondérance $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$.

Les diagrammes potentiel-pH, appelés aussi « Diagrammes de Pourbaix », sont intéressants pour les informations thermodynamiques, qu'ils offrent. Néanmoins toutes les réactions ne sont pas possibles pour des raisons cinétiques (cinétique trop lente)

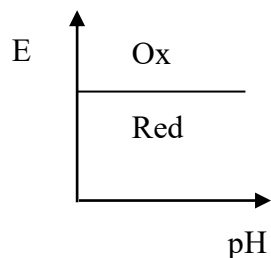
Calcul du diagramme potentiel-pH



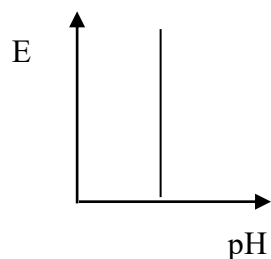
1) $m = 0$ $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ E ne dépend pas du pH

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad E = E^\circ$$

droite horizontale



2) $n = 0$ réaction acide-base : *droite verticale*



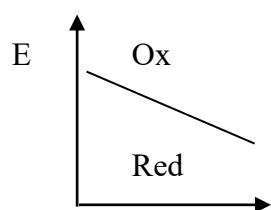
3) $n \neq 0$ $m > 0$



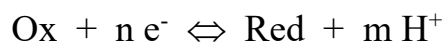
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

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

droite de pente négative



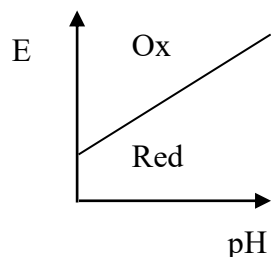
4) $n \neq 0$ $m < 0$



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

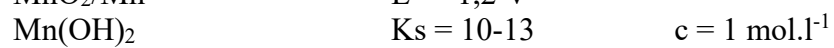
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{0,06m}{n} \text{pH}$$

droite de pente positive



Exercice 6 :

Tracer le diagramme du potentiel-pH du manganèse :





GROUPE ENSIC – Nancy

Université de Lorraine

Filière Ingénieur des Industries

Chimiques

Chimie des Ions en Solution

La complexation

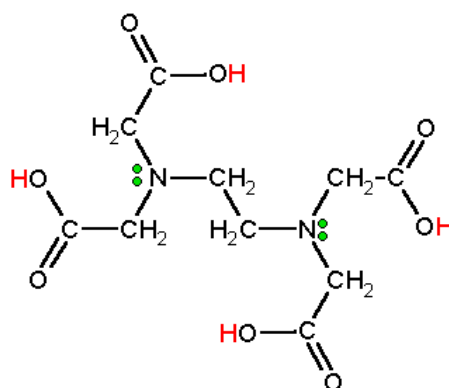
Fabrice Mutelet

Cours de 1^{ère} année

Semestre n°6

Historique

Vers 1930, la firme allemande I.G. Farben lance sur le marché, sous le nom de trilon, un acide organique destiné à résoudre les problèmes d'adoucissement d'eau et d'élimination de métaux lourds en teinture. Cet acide dont on avait remarqué l'extraordinaire aptitude à donner des complexes avec la plupart des cations est l'acide éthylènediamine tétra-acétide ou E.D.T.A. de formule :



Dans la pratique courante, on utilise plus souvent le sel disodique à deux molécules d'eau qui est soluble dans l'eau alors que l'acide l'est très peu. En 1946, G. Schwarzenbach et ses collaborateurs étudient la physicochimie des chélates au travers la mesure de constantes de stabilité et découvrent quelques indicateurs métallochromes et proposent les solutions titrées d'E.D.T.A. comme nouveaux réactifs de dosage. Depuis plus de 2000 publications tant de chimie physique que de chimie analytique ont multiplié les applications de l'E.D.T.A., ce qui justifie l'emploi du mot complexométrie pour les désigner. A présent, une cinquantaine d'ions sont dosables complexométriquement et de nombreux problèmes de séparation peuvent être abordés sous un angle nouveau. D'autres agents complexants dérivant de l'E.D.T.A. sont cités dans la littérature et figurent au catalogue de certains fabricants, en particuliers.

Un complexe est souvent constitué d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands anioniques ou neutres qui délocalisent une partie de leur densité électronique. Les **ligands** sont de nature très variée. Parmi les plus courants on trouve des molécules porteuses de doublet(s) d'électron(s) libre(s) comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3 ou des anions comme les chlorures Cl^- , les cyanures CN^- , les hydroxydes OH^- . Quelques exemples de ligands monodentés ou polydentés sont présentés dans le tableau 1.

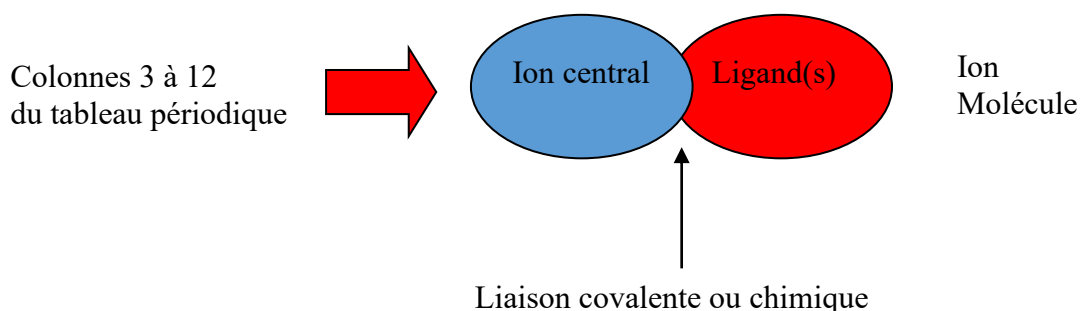
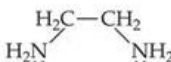
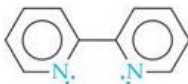
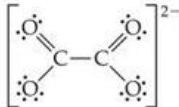
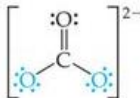
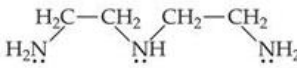
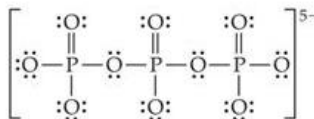
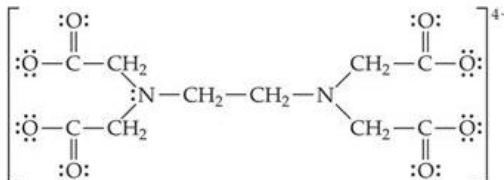


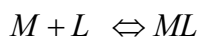
Tableau 1 : Classement des ligands d'après leurs points d'attache potentiels.

Type de ligands	Exemples					
Monodentés	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ Water	$:\ddot{\text{F}}:^-$ Fluoride ion	$[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$ Cyanide ion	$[\ddot{\text{O}}-\text{H}]^-$ Hydroxide ion		
	$:\text{NH}_3$ Ammonia	$:\ddot{\text{Cl}}:^-$ Chloride ion	$[\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^-$ Thiocyanate ion [or]	$[\ddot{\text{O}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^-$ Nitrite ion [or]		
Bidentés	 Ethylenediamine (en)	 Bipyridine (bipy)	 Ortho-phenanthroline (o-phen)	 Oxalate ion	 Carbonate ion	
	Polydentés	 Diethylenetriamine	 Triphosphate ion			
		 Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA ⁴⁻)				

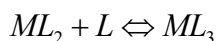
DOSAGE PAR LES AGENTS COMPLEXANTS

1/ Quelques définitions

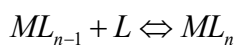
En considérant que des complexes mononucléaires, c'est à dire comprenant un seul atome métallique central associé à un ou plusieurs ions ou molécules d'un ligand L et labiles, c'est à dire en équilibre avec leurs constituants M et L, cette formation est décrite par les équilibres de complexation:



Où M: métal de transition et L: ligand



.....



Ces équilibres successifs sont représentés par les constantes de formation successive K_{fi} :

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]} = \frac{1}{K_{d,i}}$$

La combinaison cumulative de ces équilibres conduit à considérer également les constantes de formation globale ou constantes cumulatives β_i :

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M] \times [L]^i} = K_1 K_2 \dots K_i$$

Pour exprimer l'effet quantitatif d'un réactif complexant L sur un cation métallique M, on introduit la notion de coefficient de complexation α défini par :

$$\alpha_i = \frac{c_M}{[M^{n+}]_{libre}}$$

$$\text{Où } c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots$$

$$\text{Soit } c_M = [M] \times (1 + \beta_1 \times [L] + \beta_2 \times [L]^2 + \dots)$$

$$\alpha_{M,L} = 1 + \sum_i \beta_i [L]^i$$

2/ Critères généraux

Les agents complexants sont utilisés depuis longtemps mais tous ne sont pas susceptibles de conduire à des dosages complexométriques. Un certain nombre de conditions sont nécessaires :

- Le composé obtenu doit être stœchiométrique afin de permettre les calculs.
- La vitesse de réaction doit être suffisamment grande pour éviter une trop longue attente après chaque ajout de réactif. L'E.D.T.A. réagit rapidement avec de nombreux cations.

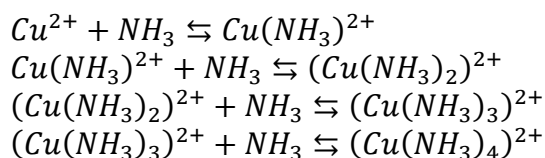
Pour certains cations tels que CrIII, il est nécessaire de chauffer alors que pour Al³⁺, il est conseillé de porter à ébullition 3 à 5 minutes.

c/ La constante de stabilité du complexe doit être suffisamment grande.

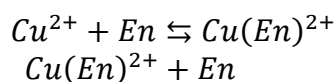
d/ La réaction ne doit pas se faire en plusieurs étapes.

Considérons l'action de divers complexants sur l'ion Cu²⁺ :

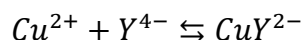
Avec l'ammoniaque, nous aurons les équilibres successifs suivants :



Le ligand monodenté NH₃ donne une réaction en quatre stades pour saturer les 4 coordinances de Cu²⁺. Avec l'éthylènediamine (notée En) qui est bidenté, une réaction en deux stades suffit :



L'E.D.T.A. est un polydentate qui peut en un seul stade complexer des ions tétra ou hexacoordinés.



La configuration stérique des chélates avec l'E.D.T.A. est telle que le métal est véritablement encagé dans la molécule d'E.D.T.A. et que les constantes de stabilité sont particulièrement élevées. La figure 1 montre la configuration dans l'espace d'un chélate Fe-E.D.T.A.. On remarque que le fer a six coordinances du type octaèdre et la formation de cinq pentagone se refermant sur le fer.

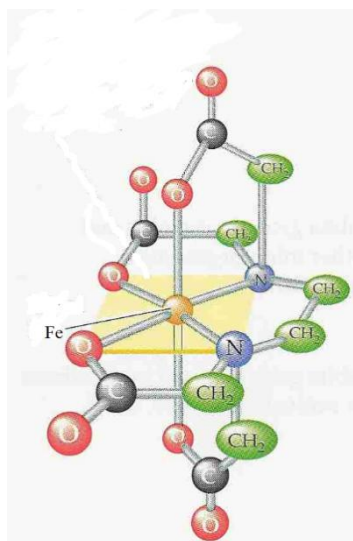


Figure 1 : Représentation d'un Chélate Fe-E.D.T.A..

Schwarzenbach a montré que la structure à pentagones était celle qui conduisait aux complexes les plus stables. Nous verrons par la suite (paragraphe 2) la nécessité pratique d'une réaction ne se faisant qu'en un seul stade.

e/ Il faut un moyen pratique de détermination du point final.

f/ Il faut éviter la précipitation de l'élément à doser au cours des neutralisations et dosages. Un élément gênant pourra être précipité dans le milieu sans séparation (voir Masquage) mais il faudra se méfier des entraînements possibles de l'élément à doser.

Exercice 1.

Soit une solution de $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ que l'on complexe par $\text{NH}_3 = 10^{-1} \text{ M}$. Le nombre de coordination est de 4.

1- Quelle est la relation entre β_i et $K_{f,1}$?

2- Quelle est l'expression $\alpha=f(\beta_i)$?

3- Quelle est la concentration de toutes les espèces en solution ?

$$\log K_{f,1}=4.1 \quad \log K_{f,2}=3.5 \quad \log K_{f,3}=2.9 \quad \log K_{f,4}=2.1$$

Chapitre II Constantes absolues et constantes apparentes

1/ Constantes absolues

Au cours des considérations qui précèdent, nous avons écrit :

$$K_{\text{Cu-EDTA}} = \frac{[\text{CuY}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Ou plus généralement :

$$K_M = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} \quad (8)$$

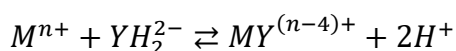
Dans le tableau 1, sont représentées diverses constantes de formation de complexes $\text{MY}^{(n-4)+}$. On remarquera dans ce tableau la correspondance entre la taille et la charge des cations et la constante de formation.

Tableau 1. Constantes de formation de divers complexes avec l'E.D.T.A..

Cation	K_{MY}	Cation	K_{MY}
Ag^+	2.1×10^7	Cu^{2+}	6.3×10^{18}
Mg^{2+}	4.9×10^8	Zn^{2+}	3.2×10^{16}
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	Cd^{2+}	2.9×10^{16}
Sr^{2+}	4.3×10^8	Hg^{2+}	6.3×10^{21}
Ba^{2+}	5.8×10^7	Pb^{2+}	1.1×10^{18}
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	Al^{3+}	1.3×10^{16}
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	Fe^{3+}	1.3×10^{25}
Co^{2+}	2.0×10^{16}	V^{3+}	7.9×10^{25}
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	Th^{4+}	1.6×10^{23}

2. Influence du pH

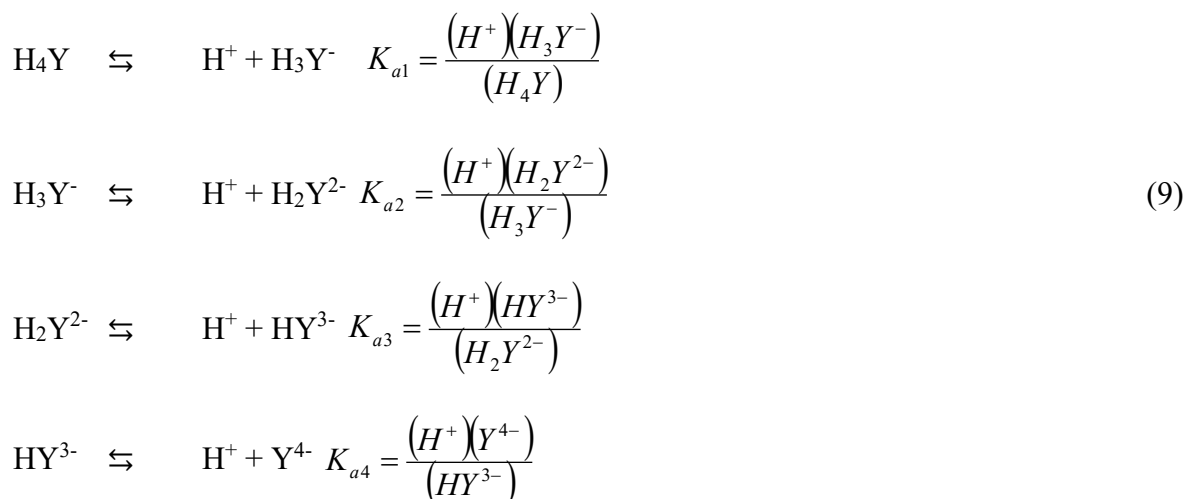
Au cours d'un dosage par une solution d'E.D.T.A.- Na_2 , on a :



La libération d'ions H^+ que l'on pensait pouvoir utiliser à des fins volumétriques, est gênante. D'une part, l'acidité du milieu abaisse la constante (voir plus loin), d'autre part de nombreux indicateurs en complexométrie sont également sensibles aux variations de pH.

Il est donc de la plus grande importance dans la pratique de la complexométrie d'opérer dans un milieu tamponné ou, quand cela est impossible, de contrôler et d'ajuster le pH en cours de dosage et tout particulièrement au voisinage immédiat du point équivalent.

La définition de la constante absolue fait intervenir $[Y^{4-}]$, en fait H_4Y est un acide faible et donne lieu à quatre équilibres, appelés réactions secondaires, qui seront plus ou moins déplacés dans un sens ou l'autre suivant le pH de la solution.



Or du point de vue de l'utilisateur, c'est la constante de formation du complexe MY effectivement observée rapportée à la quantité totale d'E.D.T.A. introduite qui est importante et lui permettra des prévisions sur la possibilité du dosage. On est donc amené à introduire la notion de constante apparente (ou effective ou conditionnelle) notée K'

$$K'_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot [Y']} \tag{10}$$

Dans l'équation (10), $[Y']$ représente la concentration molaire totale en E.D.T.A. libre dans la solution, c'est-à-dire la concentration totale en E.D.T.A. moins la partie engagée dans le complexe MY.

$$Y' = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

En posant $[Y'] = [Y^{4-}]$, on obtient :

$$K'_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_{Y,H}} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y,H}}$$

$$\text{Ou } \log K'_{MY} = \log K_{MY} - \log \alpha_{Y,H} \tag{11}$$

Le facteur α s'explicite simplement en tenant compte de (9) :

$$\alpha_{Y,H} = \frac{Y'}{(Y^{4-})} = 1 + \frac{(H^+)}{K_4} + \frac{(H^+)^2}{K_3 K_4} + \frac{(H^+)^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{(H^+)^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Dans la pratique, on donne une fois pour toutes la courbe représentant les variations de $\log \alpha$ en fonction du pH (figure 4).

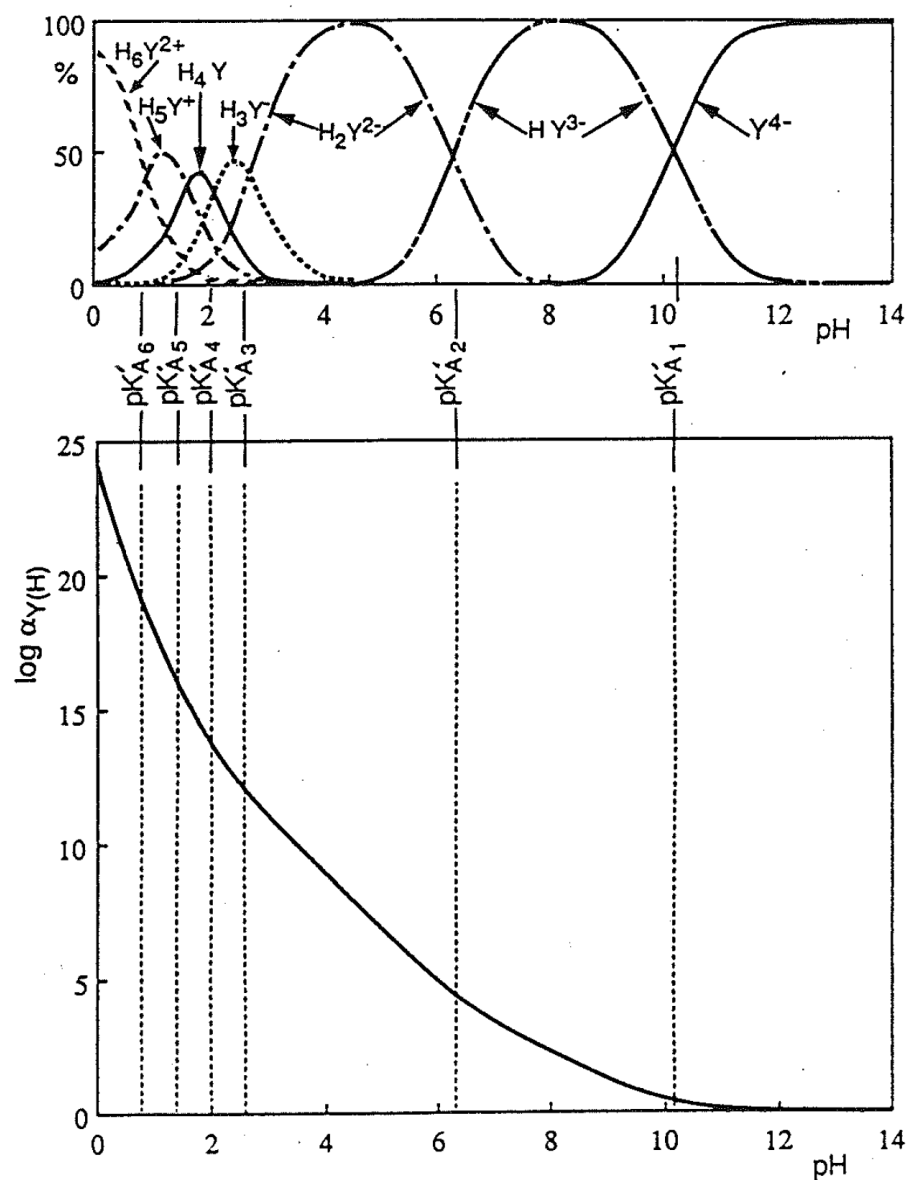


Figure 4 : variation de $\log \alpha$ en fonction du pH.

Les variations de $\log \alpha$ données pourront être utilisées dans la prévision des dosages possibles. Insistons encore sur le fait que le pH ne doit pas varier au cours du dosage, c'est-à-dire que le milieu doit être tamponné au pH de travail.

En ne tenant pas compte, pour le moment, de l'influence du pH et de la nature du tampon utilisé sur le métal M dosé (voir plus loin les effets β et γ). On pourra déjà prévoir quelques règles générales.

Si l'on admet que $\log K' > 8$ rend l'élément considéré dosable avec une bonne précision (saut de pM suffisant) on voit au confrontant le tableau X et la figure 4, qu'à pH 1-2 seront seuls dosés les éléments tels que $\log K \geq 25$ (Bi) à pH= 3 ceux dont $\log K \geq 20$ (Th, Zr, Fe), à pH= 5 ceux dont $\log K \geq 15$ (Al, Mn, Zn, Cu ...) à pH= 10 ceux dont $\log K \geq 9$ (Mg, Ca...). On pourra donc en jouant sur le pH seul résoudre un certain nombre de mélanges ou rendre certains dosages sélectifs.

Prenons par exemple un métal M de constante K_M et un métal N de constante K_N dans une solution de concentration $C_M=C_N=10^{-2}$. Pour qu'à un pH donné la fraction la fraction dosée de M soit 0,999 et celle de N 0,001 on doit avoir $[M]=10^{-5}$ $[MY]=10^{-2}$ $[N]=10^{-2}$ $[NY]=10^{-5}$

$$\frac{K_M}{K_N} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{10^{-5} \cdot 10^{-5}} = 10^6$$

$$\log K_M - \log K_N = 6$$

En fait, on montre qu'en présence d'un indicateur métallochrome, on doit avoir :

$$\log K_M - \log K_N > 8$$

Dans ces conditions, on peut doser M sans interférence de N en choisissant un pH convenable. Si un autre pH plus élevé permet le dosage de M+N (pour cela, on doit avoir $\log K'_N \geq 8$) on aura résolu le mélange M-N sans séparation.

L'élévation du pH qui à priori semble toujours bénéfique (diminution de α) est souvent contrariée par des phénomènes secondaires. La présence de quantités croissantes d'ions OH⁻ dans la solution provoque la formation composés hydroxo restant en solution, du type MOH, M(OH)₂, M(OH)₃ (charges omises) en particulier pour les éléments de transition. On peut assimiler dans ce cas l'ion OH⁻ à un agent complexant autre que l'E.D.T.A. et le faire

intervenir dans l'effet b qui sera introduit au paragraphe 3. Enfin, on peut observer la précipitation d'hydroxydes.

Le tableau III donne les pH au-dessus desquels les hydroxydes précipitent en présence d'un excès d'E.D.T.A. et en l'absence d'autres agents complexants (NH_3 -tartrates, cyanures...).

Tableau III

Elément	pH	Elément	pH
Be	10	Cr(III)	10
Mg	12	Mn (II)	12
Y	12	Fe (III)	10
Terres	12	Cu (II)	12
Rares			
Ti (IV)	10	Ag	10
Zr	12	Hg (II)	10
Hf	12	Sn	10
Nb	2.5	Sb	10
Ta	2.5	B	12

Le dosage du calcium en présence de magnésium fournit un exemple d'application de la précipitation d'hydroxydes à la résolution de mélanges, d'autres part certains dosages impossibles par voie directe deviennent possibles par retour.

Exercice 2: Compétition entre deux ligands

Soit une solution contenant CdY^{2-} à 10^{-2}M dans laquelle on ajoute NH_3 tel que $(\text{NH}_3)=1\text{M}$. Calculer les concentrations de chaque espèce à l'équilibre.

Données: $\log K_{f,\text{CdY}^{2-}} = 16.5$

i	1	2	3	4
$\log K_{f,\text{Cd}(\text{NH}_3)_i^{2+}}$	2.7	2.2	1.4	1.1

Exercice 3 : Dosage de Zn^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA

Peut-on doser Zn^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA séparément ?

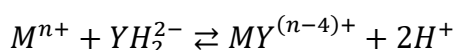
On prendra $[\text{Zn}^{2+}]=[\text{Mn}^{2+}]=10^{-2}\text{M}$

$\log K_{f,\text{MgY}}=8.7$ $\log K_{f,\text{ZnY}}= 16.5$

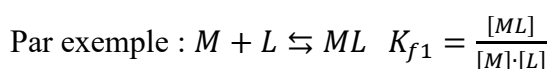
Dans la pratique, pour effectuer le dosage d'un ion métallique par l'EDTA, le logarithme de la constante conditionnelle de stabilité doit être supérieure à 8. Si le logarithme de la constante de conditionnelle de stabilité est inférieure à 3 alors le dosage n'est pas possible.

3. Influence d'un autre complexant

Au cours d'un dosage par une solution d'E.D.T.A.-Na₂, on a :



En présence d'un agent complexant L autre que de l'E.D.T.A. et donnant des complexes en n stades avec le métal M, on peut écrire n équilibres (réactions secondaires) qui définiront n constantes relatives à M et L.



Si on désigne par [M'] la concentration molaire totale M hormis la partie complexée par l'E.D.T.A., on a $[M'] = [M^{n+}] + [ML] + [ML_2] + \dots = [M] \times \alpha_{ML}$ et on observe une constante apparente de complexation avec l'E.D.T.A.

$$K'_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M'] \cdot [Y^{4-}]}$$

En posant $[M'] = [M^{n+}] \cdot \alpha_{ML}$ il vient

$$K'_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_{ML}} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{ML}}$$

$$\log K'_{MY} = \log K_{MY} - \log \alpha_{ML}$$

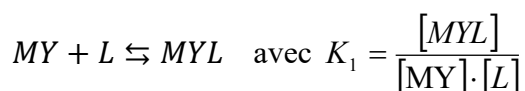
avec $\alpha_{ML} = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 \dots = 1 + \beta_1[L] + \beta_1\beta_2[L]^2 \dots$

Remarquons que les constantes $K_1, K_2 \dots$ doivent elles mêmes être remplacées parfois par des constantes $K'_1, K'_2 \dots$ tenant compte du fait de l'influence éventuelle du pH sur $[L]$. En présence de plusieurs agents complexants $L_1, L_2 \dots$ autres que l'E.D.T.A., on calcule les facteurs $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ relatifs à ces agents et le facteur α global est donné en première approximation par :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \dots$$

L'effet α sera utilisé à des fins de masquage.

Cas de complexes mixtes :



$MYL + L \rightleftharpoons MYL_2$ avec $K_2 \dots$ 1 Dans la mesure où ces complexes mixtes conservent le rapport 1 E.D.T.A. pour 1 métal, ils ne perturbent en rien les résultats d'un dosage volumétrique par l'E.D.T.A. De plus, nous allons voir que la formation de ces complexes mixtes est plutôt favorable puisqu'elle se traduit par une élévation de la constante apparente.

En effet, en appelant $[(MY)']$ la concentration molaire totale en complexes mixtes ou non contenant à la fois M et Y, la constante apparente observée est donnée par :

$$K' = \frac{[(MY)']}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

$$[(MY)'] = [MY] + [MYL] + [MYL_2] \dots$$

En

posant

$$[(MY)'] = [MY] \cdot \alpha$$

Il

vient

$$K' = \frac{[MY] \cdot \alpha}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} = K \cdot \alpha$$

$$\text{Ou } \log K' = \log K + \log \alpha$$

Un simple calcul montre que $\alpha = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 \dots$

Les données numériques concernant les constantes K_1 , K_2 ... sont encore rares. En milieu acide, on peut observer un effet γ dû aux ions H^+ qui s'oppose partiellement à l'effet α . De même, en milieu basique, l'effet γ dû aux ions OH^- ou aux molécules NH_3 compense plus ou moins l'effet α .

Exercice 4 :

On mélange $[Fe^{3+}]$ à $10^{-3}M$ et $[SCN^-]$ à $10^{-1}M$. Un complexe de couleur rouge sang apparaît. En ajoutant $[F^-]$ à $1M$, la coloration disparaît. Si on acidifie la solution, la complexe rouge réapparaît. A quel pH le complexe réapparaît-il ?

Pour information, la couleur rouge réapparaît lorsque $[FeSCN^{2+}] \geq 10^{-5.5}M$.

Données:

$$K_{f,FeSCN^{2+}} = 10^{2.1}$$

$$K_{f,FeF^{2+}} = 10^{5.5}$$

$$pK_{HF} = 3.2$$

Exercice 5 :

Quelle est la solubilité de $BaSO_4$ en présence d'EDTA?

Données:

$$K_s(BaSO_4) = 10^{-10}$$

$$K_{BaY} = 10^{7.8}$$

$$[Y^{4-}] = 1M$$