

Chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

5. Equilibre d'oxydoréduction

5.1. Oxydants et réducteurs

Définition : Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs **électrons**.

Définition : Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs **électrons**.

Définition : Un oxydant Ox et un réducteur Red forment un **couple oxydant-réducteur**, noté Ox/Red lorsque : Ox + ne⁻ = Red avec e⁻ un électron. Cette équation est appelée **demi-équation d'oxydoréduction**.

Pour équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction il faut :

1. Équilibrer tous les atomes excepté les oxygènes et les hydrogènes
2. Équilibrer les oxygènes avec de l'eau H₂O
3. Équilibrer les hydrogènes avec l'ion H⁺
4. Équilibrer la charge avec des électrons e⁻

Application :

Pour les couples d'oxydoréduction suivants, écrire les demi-équations rédox associées.

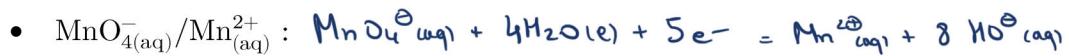
- Fe³⁺_(aq)/Fe²⁺_(aq) : $\text{Fe}^{3+}_{\text{(aq)}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{(aq)}}$
- MnO₄⁻_(aq)/Mn²⁺_(aq) : $\text{MnO}_4^-_{\text{(aq)}} + 8\text{H}^+_{\text{(aq)}} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{\text{(aq)}} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}}$
- Fe(OH)_{3(s)}/Fe²⁺_(aq) : $\text{Fe(OH)}_3_{\text{(s)}} + 3\text{H}^+_{\text{(aq)}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{(aq)}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}}$
- H₂O_(ℓ)/H_{2(g)} : $\cancel{\text{H}_2\text{O}}_{\text{(l)}} + 2\text{H}^+_{\text{(aq)}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2_{\text{(g)}} + \cancel{\text{H}_2\text{O}}_{\text{(l)}} \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{(aq)}}/\text{H}_2_{\text{(g)}}$
- O_{2(g)}/H₂O_(ℓ) : $\text{O}_2_{\text{(g)}} + 4\text{H}^+_{\text{(aq)}} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}}$

Il est possible de vérifier que le nombre d'électrons échangés correspond à la variation du nombre d'oxydation (voir partie 5.2).

Remarque : Les demi-équations d'oxydoréductions sont TOUJOURS écrites en milieu acide dans un premier temps. Pour écrire les écrire en milieu basique, il suffit d'ajouter de chaque côté de l'équation des ions hydroxyde $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ en nombre égal aux ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.

Application :

Pour le couple d'oxydoréduction suivant, écrire les demi-équations rédox associées en milieu basique.



L'eau, est à la fois l'oxydant d'un couple oxydant-réducteur et le réducteur d'un autre couple oxydant-réducteur, il s'agit d'un **ampholyte** (une espèce amphotère).

Définition : Un **ampholyte** (ou **espèce amphotère**) est une espèce pouvant se comporter à la fois comme un **oxydant** et comme un **réducteur**.

5.2. Nombre d'oxydation

Définition : Le **nombre d'oxydation** (NO) caractérise l'état d'oxydation d'un élément au sein d'un édifice moléculaire ou ionique, c'est-à-dire le déficit ou le gain en électrons de cet élément. Il est noté en chiffre romain.

Il s'agit de la **charge que porteraient un atome si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif**. La somme des nombres d'oxydation des atomes est égale à la charge de l'édifice. En général, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est de +I (sauf dans le dihydrogène et lorsqu'il est relié à des atomes moins électronégatifs que lui) et le nombre d'oxydation de l'oxygène de -II (sauf dans le dioxygène et lorsqu'il est relié à un autre oxygène, dans ce cas il vaut -I).

Application :

Déterminer le nombre d'oxydation des atomes suivants.

- $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$: *atome monosignalé*, $m_o = \text{charge soit } m_o(\text{Mn}) = +\text{II}$
- N dans $\text{N}_{2(g)}$: $|N=N|$ donc $m_o(N) = 0$
- Mn dans $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$: $\begin{array}{c} \ominus \\ \ominus = \text{Mn} \begin{array}{c} \overset{\text{II}}{\parallel} \\ \underset{\text{VI}}{\parallel} \end{array} \ominus \end{array}$ donc $m_o(\text{Mn}) = +\text{VIII}$
ou $m_o(\text{Mn}) + 4 \times -\text{II} = -1 \rightarrow m_o(\text{Mn}) = +\text{VII}$
- N dans $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$: $\begin{array}{c} \text{H} \ominus \\ \text{O} \begin{array}{c} \overset{\text{II}}{\parallel} \\ \underset{\text{VI}}{\parallel} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \overset{\text{IV}}{\parallel} \\ \underset{\text{VI}}{\parallel} \end{array} \ominus \end{array}$ donc $m_o(\text{N}) = +\text{IV}$
ou $m_o(\text{N}) + 3 \times -\text{II} + \text{I} = 0 \rightarrow m_o(\text{N}) = +\text{IV}$

Remarque : La demi-équation du couple $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ met en jeu 5 électrons et la variation du nombre d'oxydation est de VII – II = 5.

L'**oxydation** d'un élément correspond à une **élévation de son nombre d'oxydation** et sa **réduction** correspond à une **diminution de son nombre d'oxydation**.

Pour prédire les **nombres d'oxydation extrêmes** pour un atome, il faut déterminer la configuration électronique de l'atome, puis ajouter ou retirer des électrons de sorte à atteindre la configuration du gaz parfait.

Application :

Déterminer le nombre d'oxydation extrêmes du soufre.



donc $\text{nomin}(\text{S}) = +\text{VI}$ et $\text{nomax}(\text{S}) = +\text{II}$
 ↳ retrait de $6e^-$ ↳ ajout de $2e^-$

5.3. Réaction d'oxydoréduction

Définition : Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

Une réaction d'**oxydation** correspond à une **perte** d'électron (réducteur → oxydant).

Une réaction de **réduction** correspond à un **gain** d'électron (oxydant → réducteur).

L'**oxydant** est l'espèce qui se réduit et le **réducteur** est l'espèce qui s'oxyde.

Pour écrire l'équation-bilan d'une réaction d'oxydation, il faut écrire les **demi-équations** des couples mis en jeu puis les combiner en **éliminant les électrons**.

Attention ! Il ne faudra **JAMAIS FAIRE APPARAITRE DES ÉLECTRONS DANS UNE EQUATION-BILAN D'OXYDOREDUCTION !!!!!**

Application :

Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre le permanganate $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ et l'ion fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

On multiplie par 5 la demi-équation de Fe^{2+} pour éliminer



Dans le cas où le réactif joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur, la réaction d'oxydoréduction est appelée **dismutation**. La réaction inverse est qualifiée de **médiامutation** (ou rétrodismutation).

5.4. Demi-pile et potentiel d'oxydoréduction

5.4.1. Notion de demi-pile

Définition : Une **demi-pile** (ou **électrode**) est un système constitué d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique (**électrolyte**) mettant en jeu les deux espèces d'un couple d'oxydoréduction.

Exemple :

Une solution de sulfate de zinc ($Zn^{2+}_{(aq)}$; $SO_4^{2-}_{(aq)}$) dans laquelle trempe une plaque de zinc est une demi-pile. Elle est notée $Zn_{(s)}|Zn^{2+}_{(aq)}$, la barre verticale signifiant un changement de phase.

Il existe trois différentes classes d'électrodes.

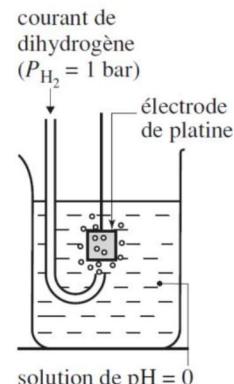
• **Électrode de première espèce :**

- Électrode métallique composée du métal (réducteur) trempant dans une solution contenant l'oxydant dissout.
- Électrode à gaz composée d'un métal inerte trempant dans une solution dans laquelle barbotte un gaz et un composé dissout.

Exemple :

L'électrode standard à hydrogène (ESH) mettant en jeu le couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ est une électrode de première espèce. Elle est constituée d'un fil de platine qui trempe dans une solution aqueuse acide dans laquelle barbotte un flux de dihydrogène.

Remarque : Cette électrode est théorique et ne peut pas être réalisée. C'est l'électrode normale à hydrogène (ENH) qui est réalisée en pratique.

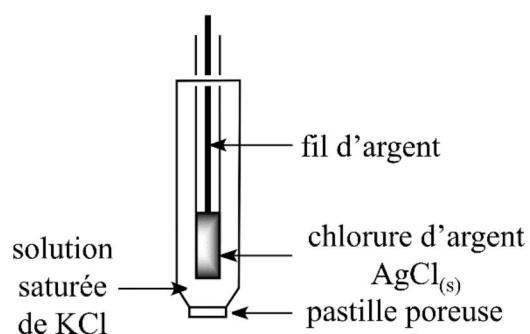


• **Électrode de deuxième espèce :**

- Électrode constituée d'un métal réducteur recouvert de précipité contenant un cation du métal (oxydant) et trempant dans une solution contenant l'anion du précipité.

Exemple :

L'électrode au chlorure d'argent mettant en jeu le couple $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ est une électrode de deuxième espèce. Elle est constituée d'un fil d'argent recouvert partiellement par du chlorure d'argent qui trempe dans une solution de chlorure de potassium.



- **Électrode de troisième espèce :**

→ Électrode constituée d'un métal inerte trempant dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur.

Exemple :

Une solution contenant des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ dans laquelle trempe une électrode de platine est une électrode de troisième espèce.

5.4.2. Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction est une **grandeur thermodynamique** associée à un couple oxydant-réducteur. En général, il est confondu avec le potentiel d'électrode (force électromotrice de la pile constituée de l'électrode considérée et de l'électrode standard à hydrogène) dont l'expression est donnée par $E_{\text{Ox}/\text{Red}} = V_{\text{Ox}/\text{Red}} - V_{\text{ESH}}$.

Le potentiel d'oxydoréduction se calcule avec la **relation de Nernst** pour la demi-équation d'oxydoréduction écrite comme $\alpha \text{ Ox} + ne^- = \beta \text{ Red}$ par :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{1}{Q_{\text{réd}}} \right)$$

avec $E^\circ(\text{Ox/Red})$ le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considérée (en V)

R la constante des gaz parfaits

T la température (en K)

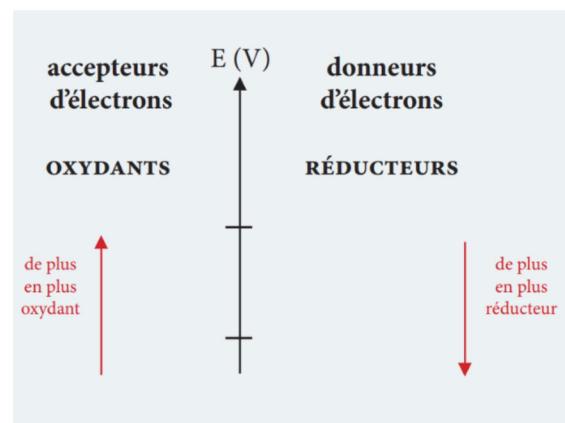
\mathcal{F} la constante de Faraday

$Q_{\text{réd}}$ le quotient de réaction de la demi-équation d'oxydoréduction écrite dans le sens de la réduction

Le potentiel standard d'oxydoréduction est une donnée fournie par les tables thermodynamiques pour un pH de 0 et dont la valeur ne **dépend que de la température**. Elle est caractéristique d'un couple oxydant-réducteur.

Plus la valeur du potentiel standard est **élevé**, plus l'**oxydant** du couple est **fort**.

Plus la valeur du potentiel standard est **faible**, plus le **réducteur** du couple est **fort**.



L'eau en tant qu'oxydant appartient au couple oxydant-réducteur $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}$ aussi noté $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et le potentiel standard de ce couple vaut **0 V pour toute température**.

L'eau en tant que réducteur appartient au couple oxydant-réducteur $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$, et le potentiel standard de ce couple vaut **1,23 V à 25 °C**.

Dans le cas où la réaction se déroule à 25 °C, comme $\frac{RT}{F} \cdot \ln(10) = 0,059$ V, il est possible de réécrire la relation de Nernst.

À 25 °C, la **relation de Nernst** est donnée par :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{1}{Q_{\text{réd}}} \right)$$

Application :

Pour les couples d'oxydoréduction suivants, donner la relation de Nernst.

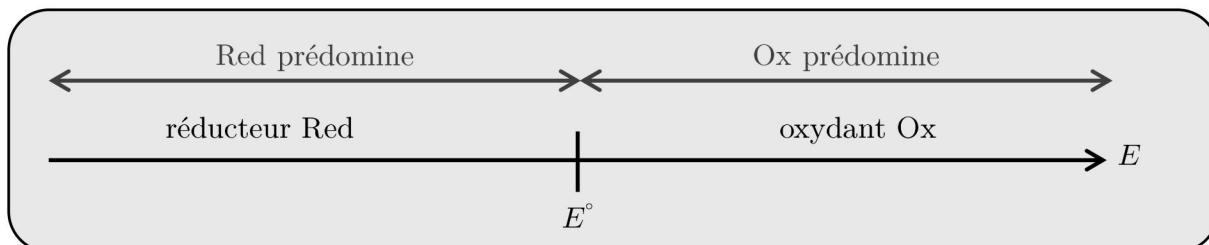
- $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$: $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$
- $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$: $E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^5}{[\text{Mn}^{2+}] \text{C}^8} \right)$
- $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}$: $E_3 = E_3^\circ + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 \text{P}^\circ}{\text{P}(\text{H}_2) \text{C}^2} \right)$
- $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $E_4 = E_4^\circ + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{\text{P}(\text{O}_2) \times [\text{H}^+]^4}{\text{P}^\circ \text{C}^4} \right)$

5.5. Diagramme de prédominance et d'existence

Le diagramme de prédominance ou d'existence d'un couple oxydant-réducteur indique, en fonction du potentiel E , la forme qui prédomine.

5.5.1. Diagramme de prédominance

Dans le cas où les formes **oxydée** et **réduite** d'un même couple oxydant-réducteur sont **en solution aqueuse**, un **diagramme de prédominance** est tracé.



Pour déterminer quelle forme prédomine, la relation de Nernst est utilisée :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

Si $E < E^\circ$, alors $[\text{Ox}] < [\text{Red}]$ et la forme **réduite** du couple **prédomine**.

Si $E > E^\circ$, alors $[\text{Ox}] > [\text{Red}]$ et la forme **oxydante** du couple **prédomine**.

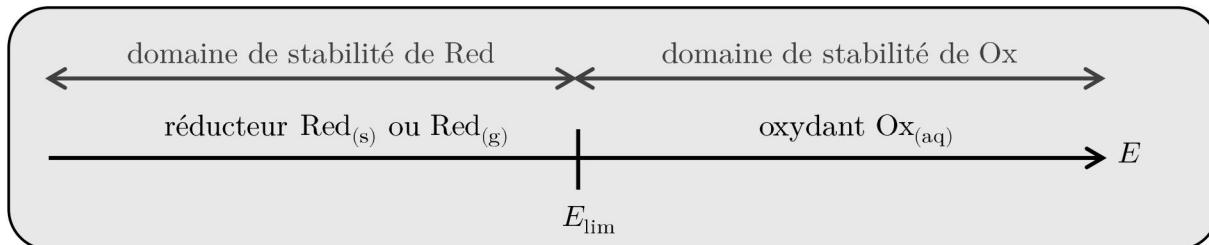
Application :

Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dont le potentiel standard vaut 0,77 V.



5.5.2. Diagramme d'existence

Dans le cas où le couple oxydant-réducteur fait intervenir une **forme solide ou gazeuse**, il n'y a plus lieu de parler de prédominance. Le diagramme tracé est alors un **diagramme d'existence**. Dans le cas où le réducteur est l'espèce solide ou gazeuse, le diagramme d'existence se trace de la manière suivante. Il est également possible que l'oxydant soit l'espèce solide ou gazeuse et que l'oxydant ainsi que le réducteur soient solide et/ou gazeux.



Pour déterminer dans quel domaine de stabilité se trouve le système, le relation de Nernst est utilisée en prenant une concentration de référence de l'espèce en solution. Dans ce cas, il s'agit de l'oxydant et la concentration est notée $[\text{Ox}]_0$.

$$E_{\text{lim}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{[\text{Ox}]_0}{C^\circ} \right)$$

Si $E > E_{\text{lim}}$, alors $[\text{Ox}] > [\text{Ox}]_0$ et il y a eu **formation de l'oxydant Ox** donc il s'agit du **domaine de stabilité de l'oxydant Ox**.

Si $E < E_{\text{lim}}$, alors $[\text{Ox}] < [\text{Ox}]_0$ et il y a eu **formation du réducteur Red** donc il s'agit du **domaine de stabilité du réducteur Red**.

Dans le cas où l'espèce est gazeuse, un raisonnement similaire est effectué en prenant en général une valeur de pression de référence du gaz égale à 1 bar.

5.6. Prévision du sens de l'échange d'électrons

Dans un mélange d'oxydants et de réducteurs, la réaction thermodynamiquement la plus favorable à la formation de produits correspond à la **réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort**.

Considérons la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu l'oxydant du couple Ox_1/Red_1 de $E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ et le réducteur du couple Ox_2/Red_2 de $E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ et qui échange un nombre $n_1 \cdot n_2$ d'électrons : $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1$.

5.6.1. Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre

Une première façon pour déterminer si la réaction est thermodynamiquement favorable, est de déterminer la constante thermodynamique d'équilibre.

À partir des données des valeurs de potentiel standard, il est possible de déterminer la constante d'équilibre.

Il est important de retenir qu'à l'équilibre, les potentiels de chaque couple en solution sont égaux.

$$\text{On a } K^\circ = \frac{\alpha(\text{Ox}_2)^{n_2} \alpha(\text{Red}_2)^{n_1}}{\alpha(\text{Red}_1)^{n_1} \alpha(\text{Ox}_1)^{n_2}}$$

$$\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{Red}_1 \rightarrow E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \log \left(\frac{\alpha(\text{Ox}_1)}{\alpha(\text{Red}_1)} \right)$$

$$\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2 \rightarrow E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \log \left(\frac{\alpha(\text{Ox}_2)}{\alpha(\text{Red}_2)} \right)$$

$$\text{Or à l'équilibre, } E_1 = E_2 \rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \left(\frac{\alpha(\text{Ox}_2)^{n_2} \alpha(\text{Red}_1)^{n_1}}{\alpha(\text{Ox}_1)^{n_1} \alpha(\text{Red}_2)^{n_2}} \right)$$

$$\text{d'où } \log(K^\circ) = \frac{n_1 n_2}{0,059} (E_1^\circ - E_2^\circ) \Rightarrow K^\circ = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,059} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

La constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction se calcule :

$$\log(K^\circ) = \frac{n_1 \cdot n_2}{0,059} \cdot (E_{\text{Ox}}^\circ - E_{\text{Red}}^\circ)$$

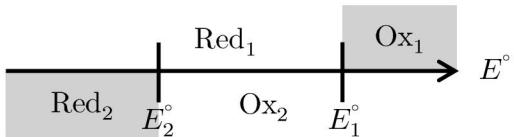
Si $E_1^\circ > E_2^\circ$, alors $E_1^\circ - E_2^\circ > 0$ et donc $K^\circ > 1$ et la réaction est thermodynamiquement favorable.

Si $E_1^\circ < E_2^\circ$, alors $E_1^\circ - E_2^\circ < 0$ et donc $K^\circ < 1$ et la réaction est thermodynamiquement défavorable.

5.6.2. Utilisation d'un diagramme de prédominance ou d'existence

La superposition des diagrammes de prédominance des deux couples oxydant-réducteur permet de prévoir le sens de l'échange d'électrons. Il faudrait en toute rigueur tracer un diagramme en fonction du potentiel pour analyser le sens de l'échange d'électrons. Toutefois, comme le terme en $0,06 \cdot \log()$ est généralement faible devant E° , il est possible de tracer ce diagramme en fonction du potentiel standard.

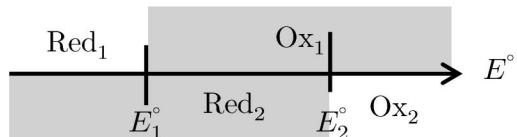
Cas où $E_1^\circ > E_2^\circ$



Les espèces Ox_1 et Red_2 ont des domaines **disjoints**. La réaction est thermodynamiquement **favorable**.

Ainsi, $K^\circ = 10^{+\frac{n_1 \cdot n_2}{0,059} \cdot \Delta E^\circ}$.

Cas où $E_1^\circ < E_2^\circ$



Les espèces Ox_1 et Red_2 ont des domaines **communs**. La réaction est thermodynamiquement **défavorable**.

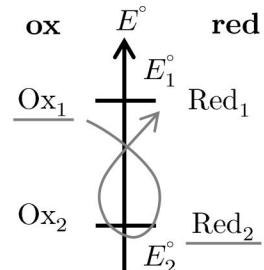
Ainsi, $K^\circ = 10^{-\frac{n_1 \cdot n_2}{0,059} \cdot \Delta E^\circ}$.

5.6.3. Comparaison des potentiels standard avec la règle du gamma

Afin de comparer les différentes espèces mises en jeu et de prédire si la réaction est thermodynamiquement favorable, une échelle de potentiels standard peut être utilisée.

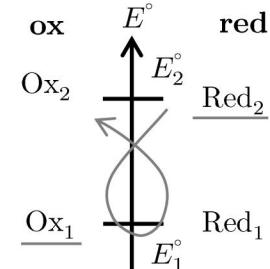
Cas où $E_1^\circ > E_2^\circ$

Après recensement des espèces présentes, la réaction entre l'oxydant le plus fort (ici Ox_1) et le réducteur le plus fort (ici Red_2), le **gamma** tracé est dans le « **bon sens** ». La réaction est thermodynamiquement **favorable**. Ainsi, $K^\circ = 10^{+\frac{n_1 \cdot n_2}{0,059} \cdot \Delta E^\circ}$.



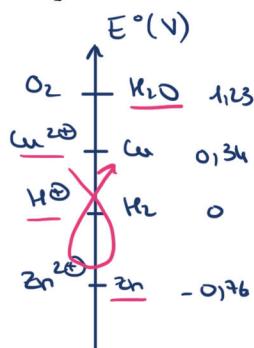
Cas où $E_1^\circ < E_2^\circ$

Après recensement des espèces présentes, la réaction entre l'oxydant le plus fort (ici Ox_1) et le réducteur le plus fort (ici Red_2), le **gamma** tracé est dans le « **mauvais sens** ». La réaction est thermodynamiquement **défavorable**. Ainsi, $K^\circ = 10^{-\frac{n_1 \cdot n_2}{0,059} \cdot \Delta E^\circ}$.



Application :

Indiquer si la réaction entre les ions cuivre $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ($E_1^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$) et le zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ($E_2^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$) est favorable. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.



Le gamma est dans le bon sens donc la réaction est thermodynamiquement favorable.

$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$
donc $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ avec 2e échangés
On a $K^\circ = 10^{+\frac{2}{0,059} |E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ|} = 10^{38}$

Remarque : La méthode de la réaction prépondérante vue dans la partie 2, peut également être utilisée pour simplifier des systèmes complexes.

5.6.4. Influence de quelques facteurs

Les conditions expérimentales peuvent modifier le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce et donc influer sur le caractère thermodynamiquement favorisé ou non de la transformation.

pH : cas du permanganate dans le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



$$E(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \cdot \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{eq}}^8}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot (C^\circ)^8} \right)$$

$$E(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \frac{0,059 \times 8}{5} \cdot \text{pH} + \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$E(\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = E_{\text{app}}^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\text{avec } E_{\text{app}}^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \frac{0,059 \times 8}{5} \cdot \text{pH}$$

Donc si le pH augmente, le potentiel standard apparent diminue donc le permanganate MnO_4^- devient moins oxydant.

Précipitation : ajout de Cl^- sur Ag^+ ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$)

$$\text{Ag}^{\oplus}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^{(\text{s})} \rightarrow E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^{\oplus}]}{c^\circ} \right)$$

$$\text{Ag}^{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^{(\text{s})} + \text{Cl}^{\ominus}_{(\text{aq})} \rightarrow E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{c^\circ}{[\text{Cl}^{\ominus}]} \right)$$

$$\text{AgCl}^{(\text{s})} = \text{Ag}^{\oplus}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{\ominus}_{(\text{aq})} \longrightarrow K_s = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}][\text{Cl}^{\ominus}]}{c^\circ}$$

Par unicité du potentiel, $E_1 = E_2$

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^{\oplus}]}{c^\circ} \right) = E_2^\circ + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{c^\circ}{[\text{Cl}^{\ominus}]} \right)$$

$$E_2^\circ = E_1^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Ag}^{\oplus}][\text{Cl}^{\ominus}]}{c^\circ} \right)$$

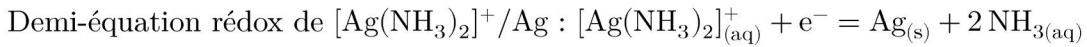
$$E_2^\circ = E_1^\circ + 0,059 \log(K_s) = E_1^\circ - 0,059 \text{ p}K_s$$

$$\text{AN: } E_2^\circ = 0,123 \text{ V}$$

* AgCl est moins oxydant que Ag^{\oplus}

* Ag^{\oplus} est \ominus réducteur sous la forme AgCl

Complexation : ajout de NH₃ sur Ag⁺ ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, $\text{p}K_d([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2$)



Expression de la constante de dissociation : $K_d = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_{\text{eq}} \cdot (C^\circ)^2}$

Par unicité du potentiel, $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_{\text{eq}} \cdot C^\circ}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} \right)$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ \cdot K_d} \right)$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{1}{K_d} \right)$$

$$E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \cdot \text{p}K_d$$

$$E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = 0,80 - 0,059 \times 7,2 = 0,38 \text{ V}$$

Ainsi, comme $E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$:

- [Ag(NH₃)₂]⁺ est moins oxydant que Ag⁺
- Ag est plus réducteur si il est complexé avec NH₃

5.7. Étude des piles électrochimiques

5.7.1. Description d'une pile

Une **pile** est un dispositif permettant de **convertir l'énergie chimique** (grâce à une réaction chimique **spontanée** d'oxydoréduction) en **énergie électrique**. Elle est constituée de **deux demi-piles associées aux deux demi-équations d'oxydoréduction** concernant les deux couples mis en présence.

Chacun des couples est placé dans un compartiment différent de façon à fournir de l'énergie électrique dans un circuit extérieur via un transfert d'électrons au niveau des électrodes. La fermeture du circuit et l'électroneutralité sont assurés par une circulation d'ions grâce à une jonction électrolytique (**pont salin**).

L'**anode** est l'électrode où se produit une réaction d'**oxydation**.

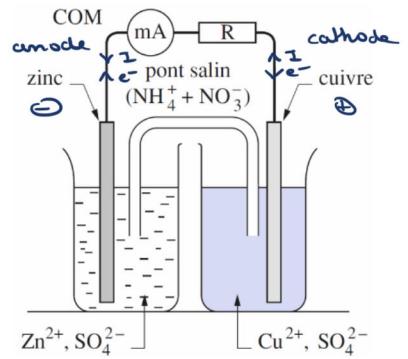
La **cathode** est l'électrode où se produit une réaction de **réduction**.

L'électrode dont le potentiel est le **plus élevé** (resp. le **plus faible**) constitue le **pôle +** (resp. le **pôle -**) de la pile.

Les **électrons** circulent du **pôle négatif vers le pôle positif** dans le circuit extérieur. Conventionnellement, le **pôle négatif** est représenté à gauche et le **pôle positif à droite**.

Exemple :

Un bécher contenant une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) dans lequel trempe une plaque de zinc relié par un pont salin à un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) dans lequel trempe une plaque de cuivre est une pile. Il s'agit de la pile Daniell. Elle est notée $\text{Zn}_{(\text{s})}|\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}||\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}|\text{Cu}_{(\text{s})}$, la double barre verticale signifiant une jonction électrolytique.



Déterminer quelle demi-pile est l'anode et laquelle est la cathode sachant que les concentrations en ions sont de $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_0} \right) = 0,31 \text{ V}$$

$$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_0} \right) = -0,79 \text{ V}$$

Le pôle \oplus est la demi-pile au cuivre et le pôle \ominus est la demi-pile au zinc.

Cu^{2+} se réduisit, la demi-pile au cuivre est la cathode.

Zn s'oxyde, la demi-pile au zinc est l'anode.

Animation pile Daniell (sympa en leçon 😊) :

https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/daniell_flash.htm

5.7.2. Force électromotrice ou tension à vide

La **force électromotrice f.e.m** ou **tension à vide** e est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas (donc à courant nul). Elle est donnée par f. e. m = $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$.

Pour mesurer la force électromotrice d'une pile, il faut la relier à un voltmètre d'impédance très grande, pour qu'elle ne débite pas et que l'intensité dans le circuit extérieur soit quasi nulle. La différence de potentiel mesurée est égale à la force électromotrice de la pile.

Application :

Dans le cas de la pile Daniell présentée précédemment, calculer sa force électromotrice.

$$\begin{aligned} f_{\text{em}} &= E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Zn}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} \\ f_{\text{em}} &= 0,31 - - 0,79 \text{ V} = 1,10 \text{ V} \end{aligned}$$

5.7.3. Capacité d'une pile

Lorsque la pile ne parvient plus à fournir de courant, elle a atteint son état d'équilibre chimique. Les potentiels des couples oxydant-réducteurs mis en jeu sont alors égaux.

La **capacité d'une pile** correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) que peut débiter une pile entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

Application :

Déterminer la capacité de la pile Daniell décrite précédemment, en considérant que la lame de zinc et celle de cuivre ont une masse initiale de 10 g et que les bêchers contiennent chacun 100 mL de solution. La masse molaire du zinc vaut $65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{On a } n(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}]V = 0,01 \text{ mol et } n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = 0,15 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est Cu^{2+} .

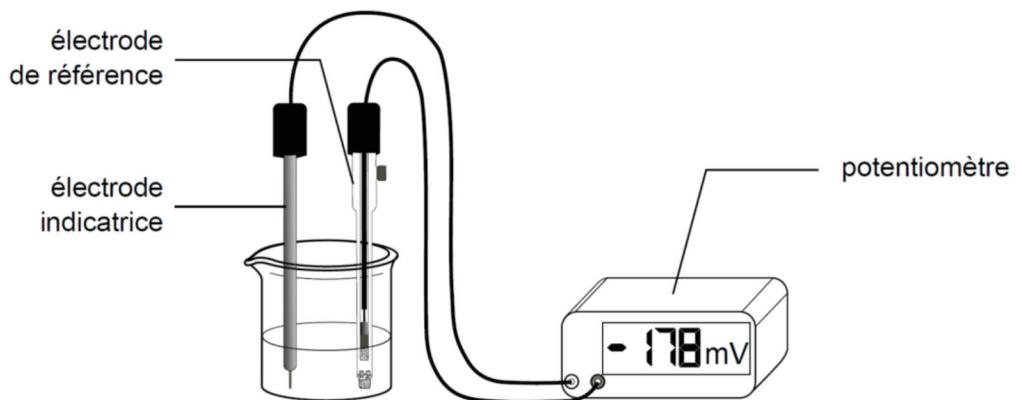
$$\text{De plus comme } \text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^{(1)}, n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{ne^-}{2}$$

$$\text{comme } Q = ne^- \times e^- = ne^- F = 2n(\text{Cu}^{2+}) F = 1930 \text{ C}$$

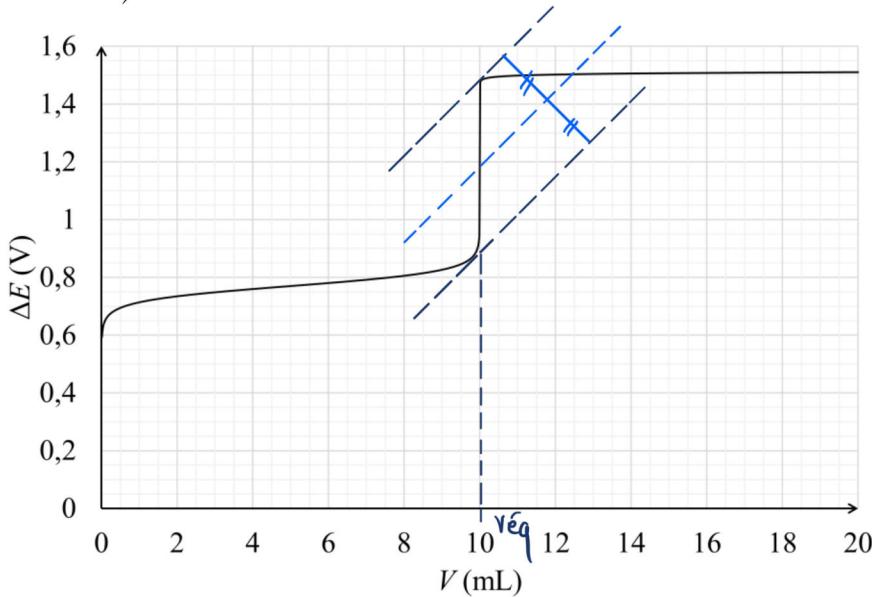
5.8. Titrage potentiométrique

5.8.1. Titrage potentiométrique

Pour réaliser un titrage potentiométrique, il faut suivre la **différence de potentiel** ΔE en fonction du **volume de solution titrante versé**. La réaction support de titrage est une **réaction d'oxydoréduction**. Le montage utilisé est présenté ci-dessous. Il est composé d'une **électrode indicatrice** qui est soit le métal du couple oxydant-réducteur suivi, soit un métal inerte et d'une **électrode de référence** qui permet de mesurer une différence de potentiel. L'électrode de référence peut être une électrode au calomel saturé (ECS) ou une électrode au chlorure d'argent.

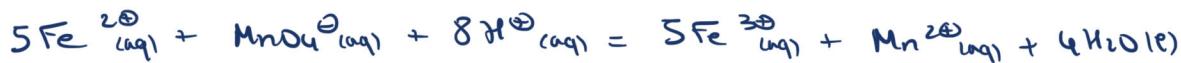


L'allure de la courbe obtenue est similaire à celle obtenue en pH-métrie (car c'est un cas particulier de la potentiométrie) et présentée ci-dessous. La même exploitation que celle réalisée dans le cas du titrage pH-métrique peut être réalisée (méthode des tangentes et méthode de la dérivée).



Application :

Un volume de $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution de fer de Mohr contenant des ions fer $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ($E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$) est titré par une solution de permanganate de potassium ($E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$) de concentration $C_{\text{Mn}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la concentration en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.



A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoichiométriques donc $\frac{\text{mol Fe}^{2+}\text{ initial}}{5} = \frac{\text{mol MnO}_4^-}{1}$

$$\frac{C_{\text{Fe}} \times V_0}{5} = C_{\text{Mn}} V_{\text{éq}} \text{ donc } C_{\text{Fe}} = \frac{5 C_{\text{Mn}} V_{\text{éq}}}{V_0}$$

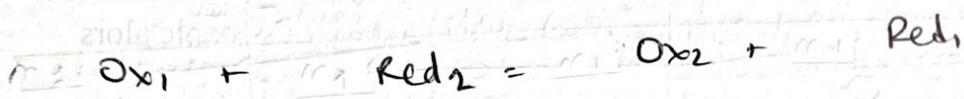
Avec la méthode de tangentes, $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$ donc $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

5.8.2. Titrage colorimétrique

Le titrage colorimétrique met en jeu un **indicateur coloré d'oxydoréduction**. Il s'agit d'une substance intervenant dans un couple oxydant-réducteur pour laquelle la forme oxydée et la forme réduites conduisent à des solutions de couleurs différentes. Il faut que le potentiel standard du couple oxydant-réducteur soit environ égal au potentiel à l'équivalence.

$$E^\circ_1 + \frac{0,059}{m_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) = E^\circ_2 + \frac{0,059}{m_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right)$$

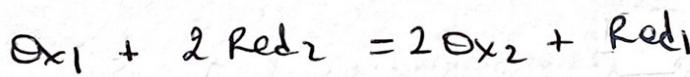
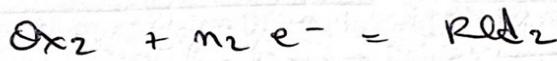
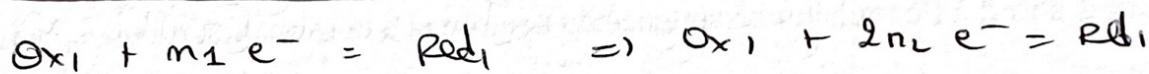
* Si $m_1 = m_2$



$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,059}{m_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1) a(\text{Red}_1)}{a(\text{Red}_2) a(\text{Ox}_2)} \right)$$

$$\log(K^\circ) = \frac{m_1}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

* Si $m_1 = 2m_2$



$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = -\frac{0,059}{m_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) + \frac{0,059}{m_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right)$$

$$= \frac{-0,059}{2m_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) + \frac{0,059}{m_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right)$$

$$= \frac{0,059}{2m_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^2 a(\text{Red}_1)}{a(\text{Red}_2)^2 a(\text{Ox}_1)} \right)$$

$$\log(K^\circ) = \frac{2m_2}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

Chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

Précédemment, les diagrammes de prédominance ou d'existence ont été étudiés dans le cadre des équilibres acido-basiques ou d'oxydoréduction grâce à des axes en pH ou en potentiel. L'étude de systèmes chimiques impliquant des espèces intervenant dans ces deux types d'équilibres peut être réalisée grâce des **diagrammes à deux dimensions** : les **diagrammes potentiel-pH (*E*-pH)** ou **diagrammes de Pourbaix**.

6. Diagramme *E*-pH

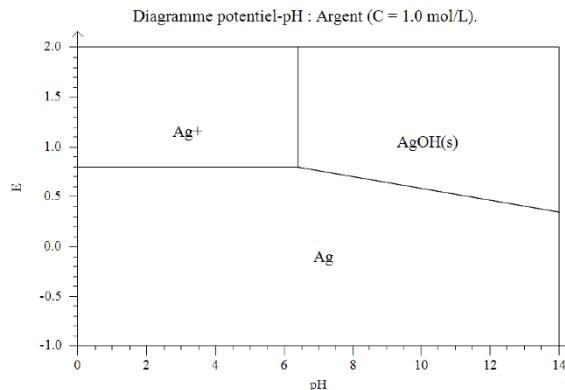
6.1. Construction de diagramme *E*-pH

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple dépend potentiellement du pH du milieu.

La prévision des réactions d'oxydoréduction nécessite donc la prise en compte de deux paramètres :

- Le potentiel *E* de la solution étudiée
- Le pH de cette solution

Le tracé d'un diagramme *E*-pH permet alors de représenter les différentes espèces d'oxydoréduction qui peuvent être mises en jeu pour un atome donné.



6.1.1. Convention de tracé

La convention de tracé est définie comme suit, à l'aide des concentration C_{tra} et pression p_{tra} de tracé :

- frontière entre une espèce dissoute et un solide : $C_{\text{tra}} = [\text{espèce dissoute}]$;
- frontière entre une espèce dissoute et un gaz : $C_{\text{tra}} = [\text{espèce dissoute}]$ et $p_{\text{tra}} = p_{\text{gaz}}$;
- frontière entre deux espèces dissoutes, par exemple I_2/I^- :
 - les deux concentrations sont égales à C_{tra} à la frontière : $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$
 - la somme des concentrations des espèces dissoutes est égale à C_{tra} : $[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$
 - la somme des concentrations en atome est égale à C_{tra} : $2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$

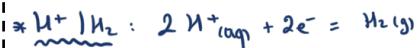
6.1.2. Construction du diagramme *E*-pH de l'eau

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

Pour tracer son diagramme *E*-pH, il faut déterminer les équations des droites mises en jeu à l'aide de la relation de Nernst.

Application :

Tracer le diagramme E -pH de l'eau. La pression de tracé sera de 1 bar pour chaque gaz.

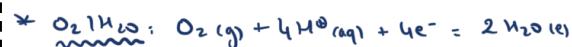


$$E_1 = E^\circ(H^+|H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 P^0}{c^0 P(H_2)} \right)$$

On a $P(H_2) = 1 \text{ bar}$ et $E^\circ(H^+|H_2) = 0 \text{ V}$

$$E_1 = \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{c^0} \right) = -0,06 \text{ pH}$$

Pour $\text{pH} = 4$, on a $E = -0,04 \text{ V}$

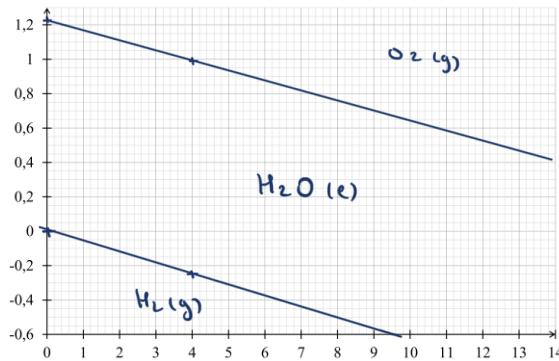


$$E_2 = E^\circ(O_2|H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4 P(O_2)}{c^0 P^0} \right)$$

On a $P(O_2) = 1 \text{ bar}$ et $E^\circ(O_2|H_2O) = -1,23 \text{ V}$

$$E_2 = -1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4}{c^0} \right) = -1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Pour $\text{pH} = 4$, on a $E = -0,99 \text{ V}$



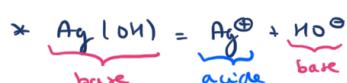
6.1.3. Méthode de construction d'un diagramme E -pH

Pour construire un diagramme E -pH, il faut :

1. Recenser les espèces considérées, déterminer leur **nombre d'oxydation** et former les **couples acide/base**.

Application :

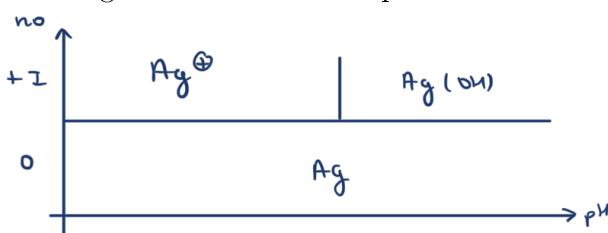
Les espèces suivantes sont considérées pour tracer le diagramme E -pH de l'argent : $Ag_{(s)}$, $Ag^+_{(aq)}$ et $Ag(OH)_{(s)}$.



2. Définir les conventions de tracé.
3. Établir un diagramme de situation qui préfigure l'allure du diagramme E -pH en donnant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces.

Application :

Établir le diagramme de situation pour les différentes espèces contenant de l'argent.



4. Pour chaque couple oxydant/réducteur, écrire la demi-équation électronique et la **relation de Nernst** pour obtenir l'évolution de E en fonction du pH en utilisant les conventions de tracé et la **continuité du potentiel**.

Application :

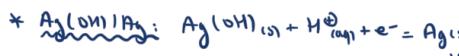
Tracer le diagramme E -pH de l'argent avec une concentration de tracé de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en considérant que toutes les concentrations valent C_{tra} à la frontière. Le potentiel standard du couple $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$ est de $0,80 \text{ V}$, celui de $\text{Ag(OH)}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ de $1,18 \text{ V}$ et le pK_s de $\text{Ag(OH)}_{(\text{s})}$ vaut $7,8$.



$$E_1 = E^\circ (\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[C_{\text{Ag}}^+]}{C^0} \right)$$

$$E_1 = E^\circ (\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{C^0} \right)$$

$$E_1 = 0,68 \text{ V}$$



$$E_2 = E^\circ (\text{Ag(OH)}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[C_{\text{H}}^+]}{C^0} \right)$$

$$E_2 = E^\circ (\text{Ag(OH)}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_2 = 1,18 - 0,06 \text{ pH}$$

Pour $\text{pH} = 4$, $E_2 = 0,94 \text{ V}$

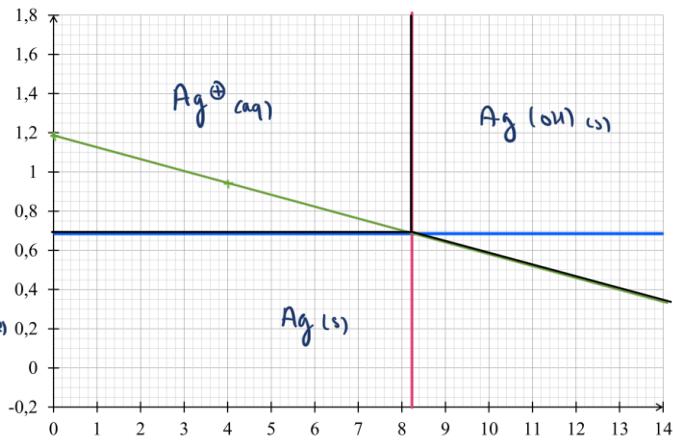


$$\text{On a } K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \text{ et } K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}^-]}{C^0} \text{ donc } K_s = \frac{[\text{Ag}^+]}{C^0} \frac{K_e C^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{A la frontière : } [\text{Ag}^+] = C_{\text{tra}} \text{ donc } K_s = \frac{C_{\text{tra}} K_s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \text{p}K_s = -\log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{C^0} \right) + \text{p}K_e - \text{pH}$$

$$\text{donc } \text{pH} = -\log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{C^0} \right) + \text{p}K_e - \text{p}K_s = 8,2$$

* Le diagramme E -pH de l'argent est tracé en noir.



6.1.4. Différents types de frontière

- **Frontières horizontales :**

Lorsque deux espèces échangent uniquement des électrons, la frontière les séparant est horizontale. L'équation de la frontière est indépendante du pH.

- **Frontière verticale :**

Lorsque deux espèces échangent uniquement des protons, la frontière les séparant est verticale. L'équation de la frontière est indépendante du potentiel.

- **Frontière oblique :**

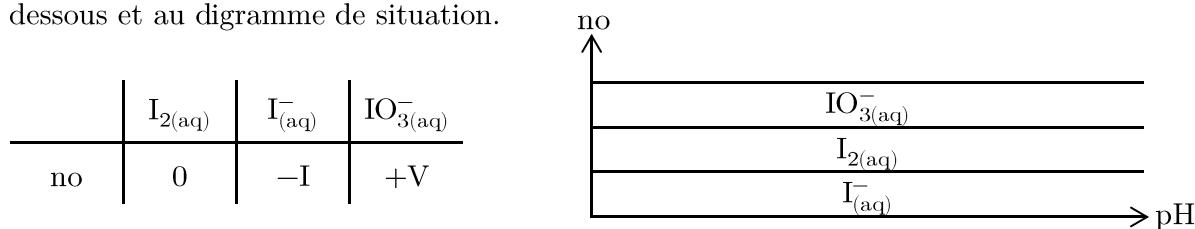
Lorsque deux espèces échangent des électrons et des protons, la frontière les séparant est oblique. L'équation de la frontière varie linéairement avec le pH.

Remarque : Le nom des domaines des différentes espèces reste identiques à ceux vu dans le cas des diagrammes de prédominance ou d'existence. Pour une espèce en solution aqueuse, il s'agit d'un domaine de prédominance et dans le cas d'une espèce solide, d'un domaine d'existence.

6.1.5. Diagramme E -pH avec dismutation ou médiامutation

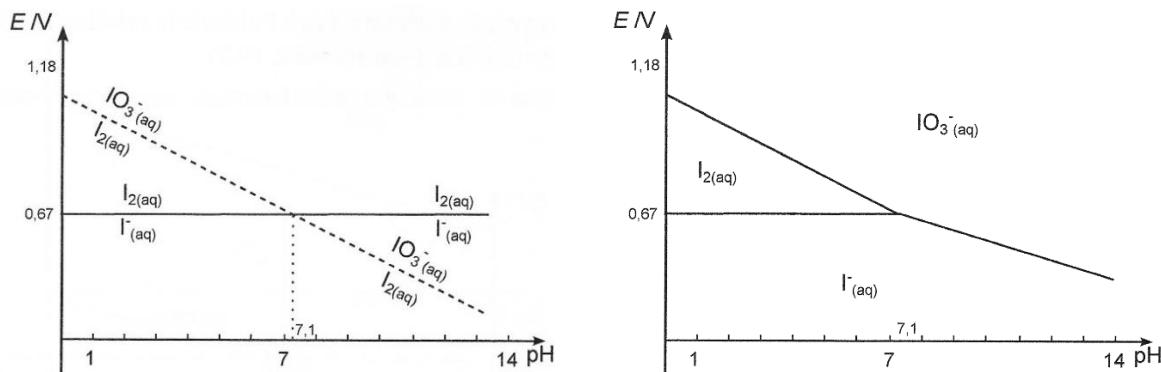
Pour tracer le diagramme E -pH de l'iode, l'iode est considéré sous sa forme de diiode $I_{2(aq)}$, d'ion iodure $I_{(aq)}^-$ et d'ion iodate $IO_{3(aq)}^-$.

La détermination des nombres d'oxydation des différentes espèces amène au résultat ci-dessous et au diagramme de situation.



Après l'établissement des équations de droite aux frontières $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$ et $IO_{3(aq)}^-/I_{2(aq)}$, un premier diagramme E -pH provisoire est tracé (diagramme de gauche, $C_{tra} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en élément iode). Cependant, il est possible de constater que les deux droites frontières se coupent pour un pH de 7,1. Le diiode n'est stable que dans un domaine qui se situe à la fois au dessus de la courbe en trait plein et en dessous de la courbe en pointillés. Un tel domaine n'existe pas au dessus de pH 7,1 et le **diiode n'est pas stable pour $\text{pH} > 7,1$** . Il se dismute pour donner les ions iodure $I_{(aq)}^-$ et les ions iodate $IO_{3(aq)}^-$.

Ainsi, une nouvelle frontière est à considérer : celle entre les ions iodure $I_{(aq)}^-$ et les ions iodate $IO_{3(aq)}^-$. Après avoir établi l'équation de cette frontière, un nouveau diagramme E -pH est tracé (diagramme de droite) pour **ne plus faire apparaître de diiode au dessus de 7,1**.

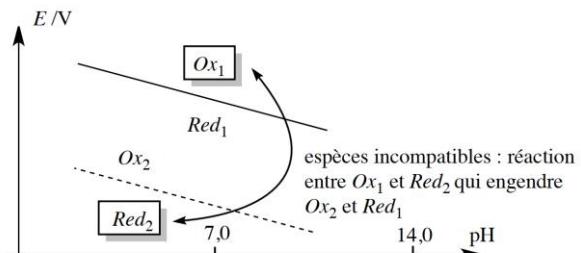


Si un diagramme E -pH fait apparaître un **point d'intersection** entre **trois frontières rédox** séparant trois espèces de **nombres d'oxydation différents**, tels que $a > b > c$, le pH correspondant est le pH limite à partir duquel une réaction de dismutation de l'espèce au no b ou une réaction de médiامutation entre les espèces aux no a et c est observée (selon le sens de lecture).

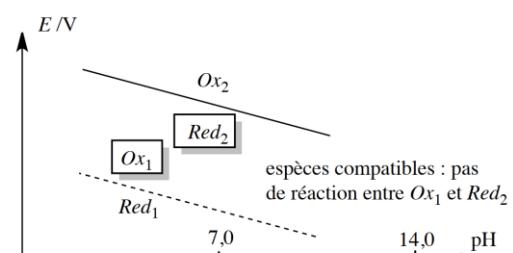
6.2. Utilisation de diagramme E -pH

6.2.1. Prévision de la réactivité

Pour prévoir la réactivité entre deux espèces, il faut utiliser les diagrammes E -pH en superposition, c'est-à-dire tracer les diagrammes E -pH des espèces considérées sur un même diagramme. Un oxydant et un réducteur réagissent favorablement lorsque les domaines correspondant à l'oxydant et au réducteur sont disjoints sur une superposition de diagrammes E -pH (figure de gauche). Au contraire, s'il existe un domaine commun de stabilité sur une superposition de diagrammes E -pH, les espèces sont compatibles et ne conduisent pas à une réaction d'oxydoréduction favorable (figure de droite)



Réaction thermodynamiquement favorable.



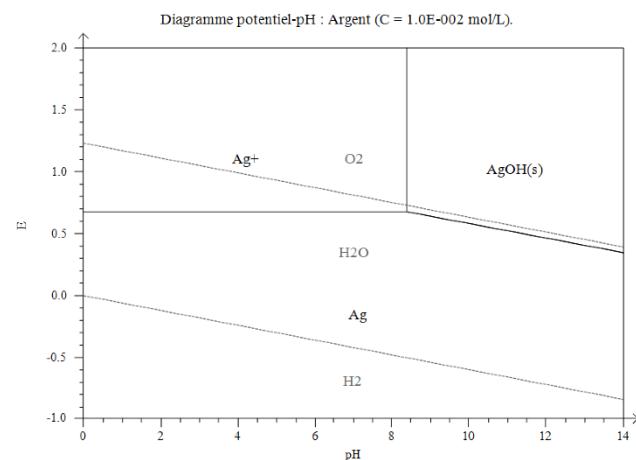
Réaction thermodynamiquement défavorable.

Application :

Indiquer si la réaction entre l'argent et l'eau est thermodynamiquement favorable. De même indiquer si la réaction entre le dihydrogène et les ions argent est thermodynamiquement favorable.

* L'eau et l'argent ont un domaine commun donc la réaction n'est pas thermodynamiquement favorable.

* Le dihydrogène et les ions argent ont des domaines disjoints donc la réaction est thermodynamiquement favorable



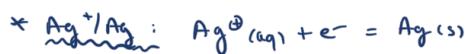
Attention ! Les prévisions faites à partir des diagrammes E -pH sont purement thermodynamiques et elles ne tiennent pas compte de l'aspect cinétique des réactions. Or, certaines réactions subissent des blocages cinétiques impliquant que la réaction n'est pas observée en pratique.

6.2.2. Détermination de grandeurs thermodynamiques

Grâce au diagramme E -pH, il est possible de déterminer des grandeurs thermodynamiques telles que des potentiels standard et des constantes thermodynamiques d'équilibre.

Application :

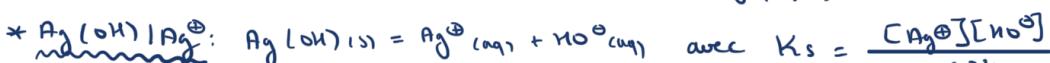
À l'aide du diagramme E -pH de l'argent, déterminer le potentiel standard du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ ainsi que le pK_s de $\text{Ag(OH)}_{(s)}$ (constante thermodynamique de la réaction $\text{Ag(OH)}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{HO}^-_{(aq)}$).



$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}\right)$$

À la frontière entre Ag^+ et $\text{Ag}_{(s)}$, $[\text{Ag}^+] = \text{Ctra}$ et $E = 0,68 \text{ V}$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E - 0,06 \log\left(\frac{\text{Ctra}}{c^\circ}\right) = 0,68 - 0,06 \log\left(\frac{0,01}{1}\right) = 0,80 \text{ V}$$



$$\text{or } K_s = \frac{[\text{HO}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{c^\circ} \text{ donc } K_s = \frac{[\text{Ag}^+][K_e]}{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]} = \frac{[\text{Ag}^+][K_e]}{10^{-\text{pH}}} \text{ soit } K_s = \frac{\text{Ctra}[K_e]}{10^{-\text{pH}}}$$

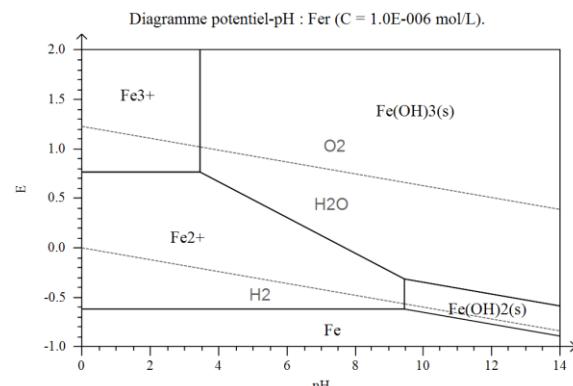
À la frontière, on lit $\text{pH} = 8,2$ et $[\text{Ag}^+] = \text{Ctra}$

$$\text{donc } K_s = \frac{0,01 \times 10^{-8,2}}{10^{-8,2}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ donc } pK_s = 7,8$$

6.2.3. Susceptibilité à la corrosion

Le fer solide n'a de domaine commun ni avec l'eau ni avec le dioxygène. L'oxydation par ces deux espèces est donc favorable thermodynamiquement. Deux types de corrosion existent :

- **corrosion sèche** : corrosion via une réaction avec un gaz (ici O_2)
- **corrosion humide** : corrosion via une réaction avec une solution (ici l'eau).



Pour la corrosion, une dénomination existe pour chaque domaine, parmi trois possibilités :

- **domaine d'immunité** : domaine dans lequel le métal est stable (ici $\text{Fe}_{(s)}$)
- **domaine de corrosion** : domaine dans lequel la concentration en espèces dissoutes est supérieure à la concentration de tracé (ici $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$)
- **domaine de passivation** : domaine dans lequel une espèce solide (autre que le métal pur) est stable (ici $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$). Ce dernier domaine de passivation car la présence d'une couche d'oxyde métallique en surface peut protéger de la corrosion.

Ainsi, un métal est susceptible d'être oxydé, si son domaine d'immunité est disjoint avec le domaine de l'eau et/ou du dioxygène. Le caractère des métaux nobles qui ne s'oxydent pas s'explique car leur domaine d'immunité est commun avec le domaine de l'eau et du dioxygène.

Chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

7. Equilibre de complexation

7.1. Présentation des complexes

Définition : Un **complexe métallique** (composé de coordination) est un édifice polyatomique composé d'un **centre métallique** (souvent un cation métallique) autour duquel sont liés (ou coordonnés) des **ligands** (anioniques ou neutres). Les complexes sont notés entre crochets.

Remarque : Il s'agit de l'association d'un acide de Lewis (le cation métallique) avec une base de Lewis (le ligand).

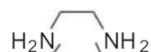
7.1.1. Denticité

La **denticité** est le **nombre d'atomes** d'un ligand pouvant se lier à un centre métallique dans un complexe.

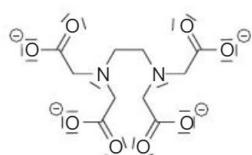
Les ligands peuvent être **monodentates** (ou monodentates) si la liaison métal-ligand est assurée par un **seul atome** du ligand. Les ligands peuvent être **polydentates** (ou polydentates) si le ligand possède **plusieurs sites** de fixation du métal.

Application :

L'eau (H_2O) et l'ammoniac (NH_3) sont des ligands monodentates.



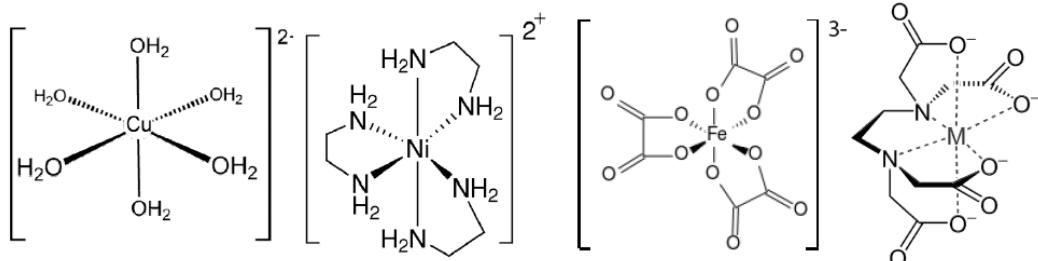
L'éthylènediamine est un ligand bidente. Il y a deux azotes qui permettent une interaction avec un centre métallique.



L'ion éthylènediaminetétraacétate (EDTA) est quant à lui un ligand hexadente. Six sites (les oxygènes chargés moins ainsi que les azotes) peuvent complexer un centre métallique.

ion éthylènediaminetétraacétate, EDTA

Quelques exemples de complexes :



7.1.2. Nomenclature des complexes

Les ligands sont tout d'abord nommés en fonction du type de ligand :

- Les ligands anioniques sont distingués par une terminaison « o »
- Les ligands moléculaires leur nom de molécule sauf exception

Les ligands anioniques usuellement rencontrés sont les suivants :

H ⁻	hydruro	I ⁻	iodo	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato
F ⁻	fluoro	CN ⁻	cyano	SCN ⁻	thiocynato
Cl ⁻	chloro	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato	HO ⁻	hydroxo
Br ⁻	bromo				

Les ligands moléculaires qui font exceptions sont les suivants :

H ₂ O	aqua	CO	carbonyle	NH ₃	ammine
------------------	------	----	-----------	-----------------	--------

Le nom du complexe est obtenu par :

multiplicité du ligand + nom du ligand + centre métallique (-ate si anion) + no du métal

Dans le cas où différents ligands sont présents, ceux-ci sont cités par ordre alphabétique.

La multiplicité du ligand est donnée par les préfixes (2 à 6) : bi-, tri-, tétra, penta-, hexa-.

Application :

Donner le nom des complexes suivants :

- [Al(H₂O)₆]³⁺ : *hexaaquaaluminium (III)*
- [Al(OH)₄]⁻ : *tétrahydroxoaluminat (III)*
- [Ag(NH₃)₂]⁺ : *diammineargent (I)*
- [Fe(CO)₅] : *pentacarbonylfer (0)*

Un **chélate** est une entité contenant un ligand (organique) lié à un atome central par au moins 2 sites.

7.1.3. Propriétés physiques complexes

Les complexes sont des espèces qui sont très souvent **colorées**. Cette couleur s'explique par une absorption de certaines longueurs d'onde appartenant au domaine du visible.

Les complexes sont également des espèces qui présentent des propriétés **magnétiques**. Il existe des complexes **paramagnétiques** lorsqu'il y a un ou plusieurs électrons célibataires et des complexes **diamagnétiques** lorsque tous les électrons sont appariés.

7.2. Constantes thermodynamiques d'équilibre

7.2.1. Constante de formation

La constante globale de formation β_n du complexe ML_n est la constante thermodynamique d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe à partir du cation et de n ligands :

$$M_{(aq)} + n L_{(aq)} = ML_{n(aq)} \text{ et } \beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}} \cdot (C^\circ)^n}{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}$$

Les valeurs de $\log \beta_n$ sont tabulées à 298 K.

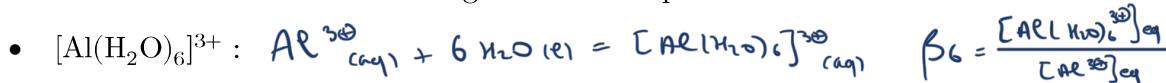
Les constantes de formation successives K_{f_i} sont les constantes thermodynamiques d'équilibre associées aux équations de formation successives des complexes de type ML_i en ajoutant à chaque fois un seul ligand au réactif :

$$ML_{i-1(aq)} + L_{(aq)} = ML_{i(aq)} \text{ et } K_{f_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}} \cdot C^\circ}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$$

Ces différentes constantes sont liées par : $\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i}$

Application :

Donner la constante de formation globale du complexe suivant :



7.2.2. Constante de dissociation

La constante globale de dissociation K_d du complexe ML_n est la constante thermodynamique d'équilibre associée à l'équation de dissociation complète du complexe :

$$ML_{n(aq)} = M_{(aq)} + n L_{(aq)} \text{ et } K_d = \frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}{[ML_n]_{\text{éq}} \cdot (C^\circ)^n}$$

Il est intéressant de noter que $K_d = 1/\beta_n$. La grandeur tabulée est le pK_d qui vaut $-\log(K_d)$.

Les constantes de dissociation successives K_{d_i} sont les constantes thermodynamiques d'équilibre associées aux équations de dissociation successives des complexes de type ML_i :

$$ML_{i(aq)} = ML_{i-1(aq)} + L_{(aq)} \text{ et } K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML_i]_{\text{éq}} \cdot C^\circ}$$

Ces différentes constantes sont liées par : $K_d = \prod_{i=1}^n K_{d_i}$

De plus, la constante K_{d_i} peut être reliée aux β_n par : $K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}} = \frac{\beta_{i-1}}{\beta_i}$

$$\text{Enfin, } \log \beta_n = \log \left(\prod_{i=1}^n K_{f_i} \right) = \sum_{i=1}^n \log(K_{f_i}) = \sum_{i=1}^n \log \left(\frac{1}{K_{d_i}} \right) = \sum_{i=1}^n pK_{d_i}$$

Application :

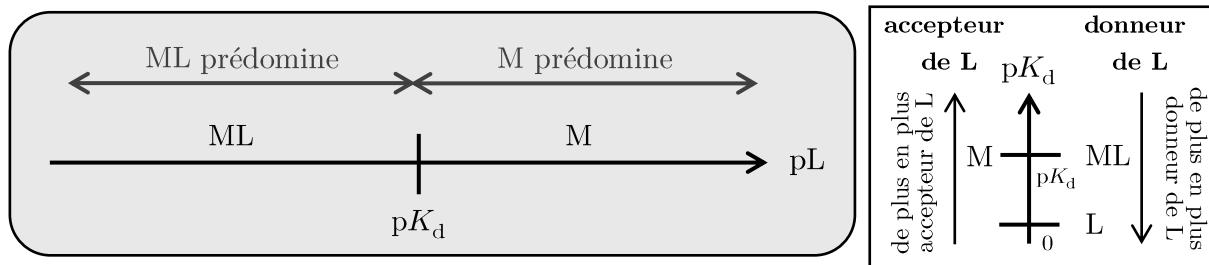
Donner la constante de dissociation globale du complexe suivant :

$$\bullet \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ : [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2\ominus}_{\text{aq}} = \text{Ag}^{\oplus}_{\text{aq}} + 2\text{NH}_3 \text{ (aq)} \quad K_d = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^{\oplus}]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2\ominus}] C^\circ}$$

7.3. Diagramme de prédominance

7.3.1. Diagramme de prédominance en pL

Les diagrammes de prédominance sont représentés sur un axe gradué en $pL = -\log\left(\frac{[L]}{C^\circ}\right)$.



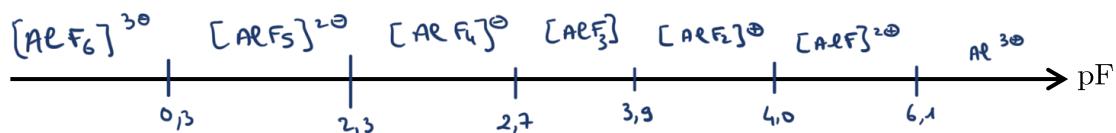
Grâce à la relation du K_d , une relation similaire à celle de Henderson peut être obtenue :

$$K_d = \frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}} \cdot C^\circ} \text{ soit } pK_d = -\log\left(\frac{[L]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right) - \log\left(\frac{[M]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}}}\right) \text{ donc } pL = pK_d + \log\left(\frac{[M]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}}}\right)$$

L'espèce ML (respectivement l'espèce M) **prédomine** par rapport à M (respectivement ML) pour $pL < pK_d$ (respectivement $pL > pK_d$).

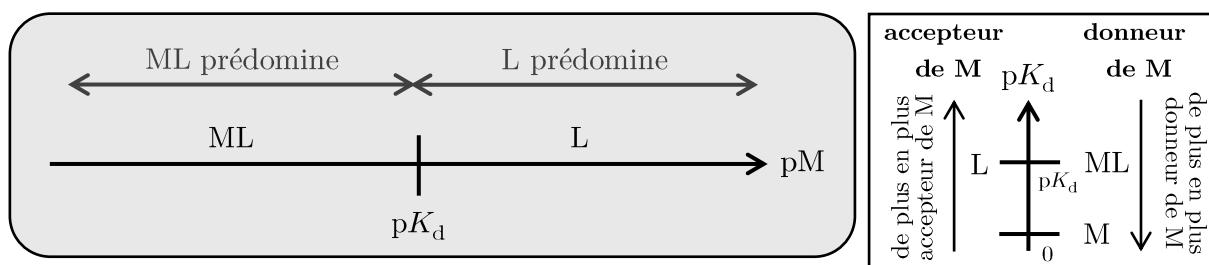
Application :

Tracer le diagramme de prédominance en pF des complexes formés par les ions fluorure F^- avec l'ion aluminium Al^{3+} dont les pK_d (pour i allant de 1 à 6) valent 6,1 ; 4,0 ; 3,9 ; 2,7 ; 2,3 et 0,3.



7.3.2. Diagramme de prédominance en pM

Les diagrammes de prédominance sont représentés sur un axe gradué en $pM = -\log\left(\frac{[M]}{C^\circ}\right)$.



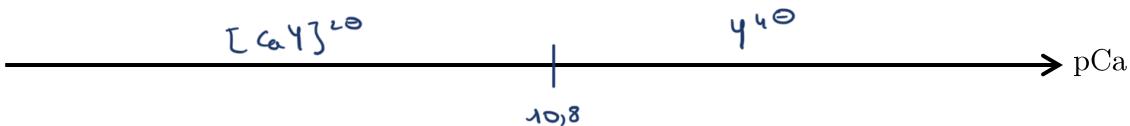
Grâce à la relation du K_d , une relation similaire à celle de Henderson peut être obtenue :

$$K_d = \frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}} \cdot C^\circ} \text{ soit } pK_d = -\log \left(\frac{[M]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) - \log \left(\frac{[L]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}}} \right) \text{ donc } pM = pK_d + \log \left(\frac{[L]_{\text{éq}}}{[ML]_{\text{éq}}} \right)$$

L'espèce ML (respectivement l'espèce L) prédomine par rapport à L (respectivement ML) pour $pM < pK_d$ (respectivement $pM > pK_d$).

Application :

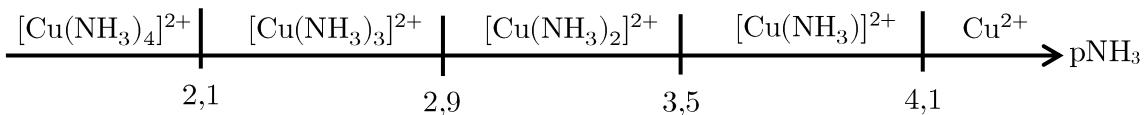
Tracer le diagramme de prédominance en pCa du couple $[\text{CaY}]^{2-}/\text{Y}^{4-}$ sachant que $\log(K_f) = 10,8$. et $\log(K_f) = -\log(K_d) = pK_d = 10,8$



7.3.3. Stabilité du complexe

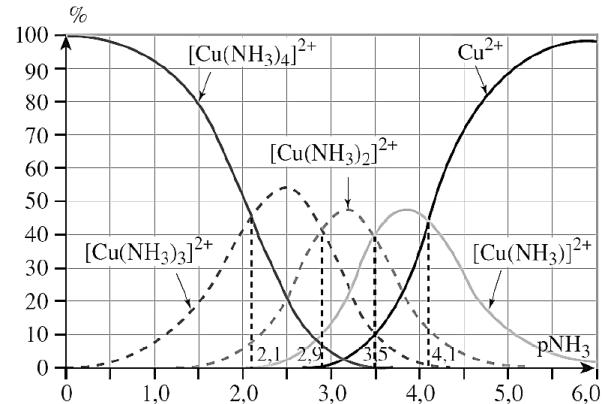
- Cas de complexes intermédiaires stables

Le diagramme de prédominance des ions cuivre (II) en fonction de pNH₃ est donné ci-dessous.



Les complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ sont à la fois donneurs et accepteurs de ligand : ce sont des **ampholytes ou espèces amphotères**.

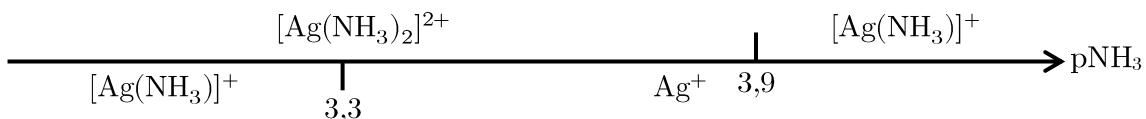
Le diagramme de distribution ci-contre présente le pourcentage des espèces en fonction de pL (ici pNH₃). Les pK_d peuvent être lus aux intersections des courbes correspondant aux complexes successifs.



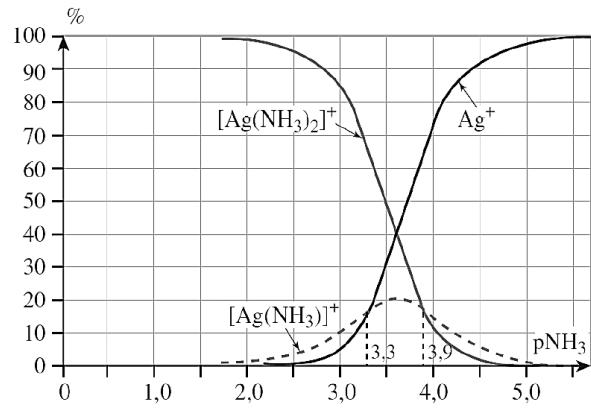
Lorsque de l'ammoniac NH₃ est ajouté au milieu, $pNH_3 = -\log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{C^\circ}\right)$ diminue et les complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ puis $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sont formés successivement.

- Cas de complexes intermédiaires instables

Le diagramme de prédominance des ions argent (II) en fonction de pNH₃ est donné ci-dessous.



Le diagramme de distribution montre que $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ est toujours en **concentration faible**. Sur le diagramme de prédominance, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ est présent dans deux domaines **disjoints**, c'est donc une **espèce instable**. Quelle que soit la concentration de NH_3 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ se **décompose**. Pour établir le diagramme de prédominance l'ion argent en fonction de $p\text{NH}_3$, il ne faut donc pas faire apparaître le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$.



On considère le couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\oplus}/\text{Ag}^{\oplus}$.



$$K^{\circ} = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\oplus} C^2} \quad \text{et à la frontière } [\text{Ag}^{\oplus}] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\oplus}$$

De plus, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\oplus}_{\text{aq}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^{\oplus}_{\text{aq}} + \text{NH}_3_{\text{aq}}$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^{\oplus}_{\text{aq}} = \text{Ag}^{\oplus}_{\text{aq}} + \text{NH}_3_{\text{aq}}$
donc $K^{\circ} = K_{d1} \times K_{d2} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{C^2}$ donc $2p\text{NH}_3 = pK_{d1} + pK_{d2}$ soit $p\text{NH}_3 = \frac{1}{2}(pK_{d1} + pK_{d2}) = 3,6$



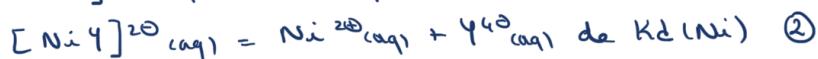
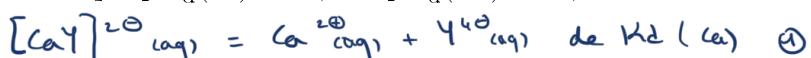
Lorsqu'un complexe n'est pas stable, il ne doit pas apparaître sur le diagramme de prédominance. Le pL à la frontière du nouveau couple considéré doit être calculé à l'aide des données. Dans le cas où le couple est ML_n/ML , le pL à la frontière est de $\frac{1}{n} \cdot \log(\beta_n)$.

7.4. Prévision du sens de la réaction

Comme pour les réactions acido-basiques ou d'oxydoréduction, la **superposition des diagrammes de prédominance** ou la **règle du gamma** permet de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorable ou non. Le calcul de la constante thermodynamique d'équilibre se fait à l'aide des K_{d_i} ou des β_n .

Application :

Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction suivante mettant en jeu le complexe $[\text{CaY}]^{2-}_{\text{aq}}$ les ions nickel (II) : $[\text{CaY}]^{2-}_{\text{aq}} + \text{Ni}^{2+}_{\text{aq}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + [\text{NiY}]^{2-}_{\text{aq}}$, sachant que $pK_d(\text{Ni}) = 18,7$ et $pK_d(\text{Ca}) = 10,8$.



$$\text{L'équation de réaction est } ① + ② \text{ donc } K^{\circ} = \frac{K_d(\text{Ca})}{K_d(\text{Ni})} = 10^{7,9}$$

7.4.1. Échange de ligand

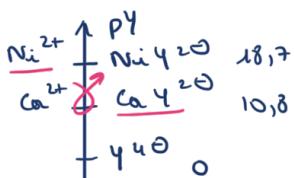
Considérons la réaction : $M_1L_{(aq)} + M_2L_{(aq)} \rightleftharpoons M_2L_{(aq)} + M_1L_{(aq)}$.

Dans ce tableau, pK_{d1} est associé au couple $M_1L_{(aq)}/M_1L_{(aq)}$ et pK_{d2} au couple $M_2L_{(aq)}/M_2L_{(aq)}$.

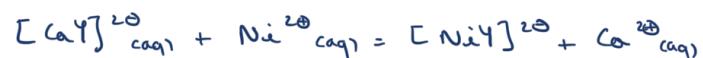
 accepteur de L donneur de L $\xrightarrow{pK_d}$ $M_2(aq)$ ————— $M_2L_{(aq)}$ $M_1(aq)$ ————— $M_1L_{(aq)}$ $\xleftarrow{pK_{d1}}$	 accepteur de L donneur de L $\xrightarrow{pK_d}$ $M_1(aq)$ ————— $M_1L_{(aq)}$ $M_2(aq)$ ————— $M_2L_{(aq)}$ $\xleftarrow{pK_{d2}}$
$K^\circ = 10^{+\Delta pK_d}$	$K^\circ = 10^{-\Delta pK_d}$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

Application :

Déterminer si la réaction d'échange de ligand entre le complexe $[CaY]^{2-}_{(aq)}$ et les ions nickel $Ni^{2+}_{(aq)}$ est thermodynamiquement favorable. Les valeurs des pK_d sont de $pK_d(Ni) = 18,7$ et $pK_d(Ca) = 10,8$.



Le gamma est dans le bon sens donc la réaction est thermodynamiquement favorable.



$$On \ a \ K^\circ = 10^{+\Delta pK_d}$$

$$donc \ K^\circ = 10^{+18,7 - 10,8} = 10^{+7,9}$$

Attention ! La comparaison des valeurs de pK_d n'a de sens que si le **même nombre de ligands est échangé** pour les couples comparés.

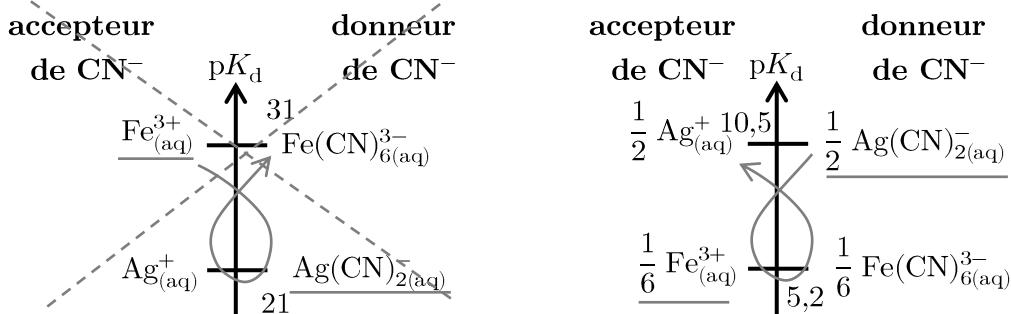
Exemple :

Considérons la réaction : $3 \text{Ag}(\text{CN})_{2(\text{aq})}^- + \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} = 3 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Fe}(\text{CN})_{6(\text{aq})}^{3-}$. Les $\text{p}K_d$ du couple mettant en jeu le fer est de 31,0 et celui du couple de l'argent est de 21,0.

En calculant la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction, il vient :

$$K^\circ = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_{6(\text{aq})}^{3-}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^3}{[\text{Ag}(\text{CN})_{2(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}^3 \cdot [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}} = \frac{K_d(\text{Ag})^3}{K_d(\text{Fe})} = 10^{-32} \ll 1$$

La réaction n'est donc pas thermodynamiquement favorable.



Pour tracer l'axe en $\text{p}K_d$, il faut se ramener au cas où un seul ligand CN⁻ est échangé.

$$\frac{1}{2} \text{Ag}(\text{CN})_{2(\text{aq})}^- = \frac{1}{2} \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{CN}_{(\text{aq})}^- \quad \text{avec } K'_d = \sqrt{K_d} \text{ donc } \text{p}K'_d = \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_d = 10,5$$

$$\frac{1}{6} \text{Fe}(\text{CN})_{6(\text{aq})}^{3-} = \frac{1}{6} \text{Fe}^3+_{(\text{aq})} + \text{CN}_{(\text{aq})}^- \quad \text{avec } K'_d = \sqrt[6]{K_d} \text{ donc } \text{p}K'_d = \frac{1}{6} \cdot \text{p}K_d = 5,2$$

7.4.2. Échange de centre métallique

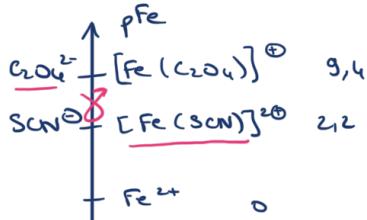
Considérons la réaction : $\text{ML}_{1(\text{aq})} + \text{L}_{2(\text{aq})} = \text{ML}_{2(\text{aq})} + \text{L}_{1(\text{aq})}$.

Dans ce tableau, $\text{p}K_{d1}$ est associé au couple $\text{ML}_{1(\text{aq})}/\text{L}_{1(\text{aq})}$ et $\text{p}K_{d2}$ au couple $\text{ML}_{2(\text{aq})}/\text{L}_{2(\text{aq})}$.

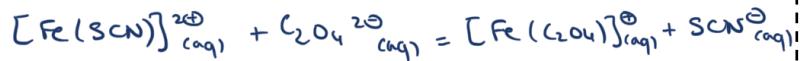
$\text{ML}_{1(\text{aq})} \quad \text{L}_{1(\text{aq})} \quad \text{ML}_{2(\text{aq})} \quad \text{L}_{2(\text{aq})} \quad \rightarrow \text{pM}$	$\text{ML}_{2(\text{aq})} \quad \text{L}_{2(\text{aq})} \quad \text{ML}_{1(\text{aq})} \quad \text{L}_{1(\text{aq})} \quad \rightarrow \text{pM}$
accepteur de M $\text{p}K_d$ $\text{L}_{2(\text{aq})} \quad \text{ML}_{2(\text{aq})}$ $\text{L}_{1(\text{aq})} \quad \text{p}K_{d1}$	donneur de M $\text{p}K_d$ $\text{ML}_{2(\text{aq})} \quad \text{L}_{2(\text{aq})}$ $\text{ML}_{1(\text{aq})} \quad \text{p}K_{d2}$
$K^\circ = 10^{+\lvert \Delta \text{p}K_d \rvert}$	$K^\circ = 10^{-\lvert \Delta \text{p}K_d \rvert}$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

Application :

Déterminer si la réaction d'échange de métal entre le complexe $[Fe(SCN)]^{2+}_{(aq)}$ et le ligand $C_2O_4^{2-}_{(aq)}$ est thermodynamiquement favorable. Les valeurs des pK_d des couples mis en jeu sont de $pK_d([Fe(SCN)]^{2+}/SCN^-) = 2,2$ et $pK_d([Fe(C_2O_4)]^+/C_2O_4^{2-}) = 9,4$.



Le gamma est dans le bon sens donc la réaction est thermodynamiquement favorable.



$$\text{On a } K^\circ = 10^{+10 pK_d}$$

$$\text{donc } K^\circ = 10^{+19,4 - 2,2} = 10^{17,2}$$

Remarque : Comme dans le cas de l'échange de ligands, il faut veiller à **échanger le même nombre de centre métallique**. En général, les complexes qui seront étudiés à notre niveau ne possède qu'un centre métallique.

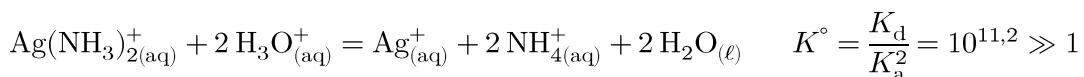
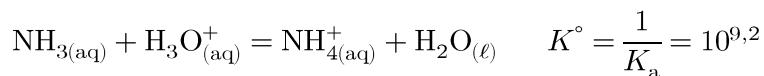
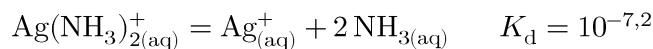
Remarque : Dans le cas de l'échange de ligands ou de métal, la **méthode de la réaction prépondérante** peut être utilisée.

7.5. Influence du pH sur la complexation

Les **ligands** sont souvent des molécules qui présentent un caractère **base de Brönsted**. À ce titre, ils sont susceptibles de **capter des protons**. L'apport d'acide fort dans une solution de complexe va donc modifier les concentrations des espèces à l'équilibre entraînant une **dissociation du complexe**.

Application :

Montrer que l'ajout d'acide dans une solution de $Ag(NH_3)_{2(aq)}^+$ va dissocier le complexe.



Ainsi, la réaction est quantitative, l'ajout d'acide va dissocier le complexe.

7.6. Dosage complexométrique

7.6.1. Dosage par étalonnage

Les complexes étant souvent colorés, ils absorbent dans le visible. Il est alors possible de les **doser par étalonnage**. Pour remonter à la concentration de la solution en complexe, il faut tracer une **droite d'étalonnage** de l'absorbance en fonction de la concentration puis utiliser la **loi de Beer-Lambert**.

La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance à la concentration par :

$$A \lambda = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$$

avec $A(\lambda)$ l'absorbance à la longueur d'onde λ

$\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ

ℓ la longueur de la cuve

C la concentration de la solution utilisée

Application :

Pour doser les ions Fe^{3+} , une réaction de complexation avec l'ion SCN^- est réalisée. En effet, le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ est rouge et absorbe donc dans le visible. Une droite d'étalonnage est réalisée afin de déterminer la quantité d'ions Fe^{3+} dans un vin. Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration des solutions étalons sont données ci-dessous. En déduire la concentration d'ion Fe^{3+} dans une solution dont l'absorbance vaut 0,235 après ajout d'ions SCN^- .

A	0,035	0,074	0,185	0,379
$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Régression linéaire: $A = 3768 \cdot C$

On a $A = 0,235$ et $C = \frac{A}{3768}$ donc $C = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

7.6.2. Titrage complexométrique

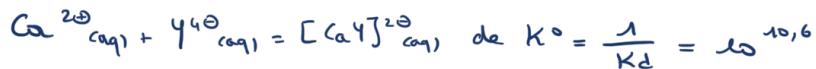
Un **titrage complexométrique** est un titrage mettant en jeu une réaction de complexation. La solution titrante est alors composée du ligand (resp. du centre métallique) tandis que la solution titrée comporte le centre métallique (resp. le ligand).

- **Titrage colorimétrique :**

L'utilisation d'indicateur coloré pour réaliser un titrage complexométrique est possible. Il faut alors que l'indicateur coloré puisse **complexer le centre métallique** et que la **couleur du complexe** soit **différente** de celle de l'**indicateur coloré libre**.

Application :

Le titrage de 10 mL d'une solution d'ions calcium Ca^{2+} par une solution d'EDTA Y^{4-} à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est réalisé. Le noir ériochrome T (NET) est utilisé comme indicateur coloré. La solution tamponnée à pH 10 passe du rouge au bleu pour un volume versé de la solution d'EDTA de 10 mL. Donner la réaction de titrage ainsi que sa constante d'équilibre et déterminer la concentration de la solution d'ions Ca^{2+} . La valeur du pK_d du couple $\text{CaY}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ est de 10,6.



A l'équivalence, $m(\text{Ca}^{2+}) = m(\text{Y}^{4-})$ donc $[\text{Ca}^{2+}]V_0 = [\text{Y}^{4-}]V_{\text{éq}}$
 soit $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{Y}^{4-}]V_{\text{éq}}}{V_0} = \frac{0,1 \times 10}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$

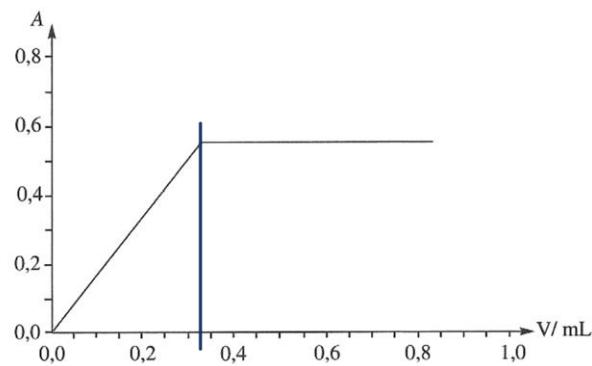
- **Titrage par suivi spectrophotométrique :**

Comme de nombreux complexes sont colorés, il est possible de suivre l'**évolution de l'absorbance** d'une solution en fonction du volume versé de solution titrante. Lorsque l'absorbance ne **variera plus**, l'équivalence sera atteinte.

Attention ! Pour ce type de titrage, il faut cependant veiller à avoir une **faible dilution** afin de pouvoir la **négliger**. En effet, comme le principe de ce titrage se base sur la loi de Beer-Lambert (l'absorbance de la solution dépend de la concentration), il faut que la concentration reste constante.

Application :

Le titrage de 50 mL d'une solution d'ions nickel Ni^{2+} par une solution d'EDTA Y^{4-} à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est réalisé. Un suivi spectrophotométrique est réalisé en fonction du volume de solution titrante versée. Donner la réaction de titrage et déterminer la concentration de la solution d'ions Ni^{2+} .



A l'équivalence, $m(\text{Ni}^{2+}) = m(\text{Y}^{4-})$ soit $[\text{Ni}^{2+}]V_0 = [\text{Y}^{4-}]V_{\text{éq}}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Y}^{4-}]V_{\text{éq}}}{V_0} \quad \text{on lit } V_{\text{éq}} = 0,33 \text{ mL}$$

$$\text{donc } [\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,1 \times 0,33}{50} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

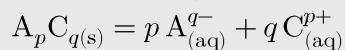
Définition : Un **équilibre hétérogène** est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

8. Équilibre de précipitation et de dissolution

8.1. Précipitation et dissolution

8.1.1. Équation-bilans

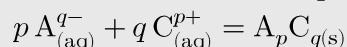
La réaction de **dissolution** d'un solide ionique en ses **ions constitutifs** est :



La réaction de **dissolution** d'un **solide moléculaire** ou d'un **gaz** est :



La réaction de **précipitation** d'un solide formant un **précipité** est :



Application :

Donner les équation-bilan associées à :

- la dissolution de $PbI_{2(s)}$:
- la dissolution de $O_{2(g)}$:
- la précipitation de $Al_{(aq)}^{3+}$ et $HO_{(aq)}^-$:

8.1.2. Produit de solubilité

Le **produit de solubilité** K_s est la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction de **dissolution**.

solide ionique

$$K_s = \frac{[A^{q-}]^p \cdot [C^{p+}]^q}{(C^\circ)^{p+q}}$$

solide moléculaire

$$K_s = \frac{[M]}{C^\circ}$$

gaz

$$K_s = \frac{[G] \cdot p^\circ}{C^\circ \cdot p(G)}$$

Attention ! Pour utiliser le produit de solubilité, il faut que le solide soit présent en solution.

Le $pK_s = -\log(K_s)$ est tabulé à 298 K.

Application :

Donner l'expression du produit de solubilité de $\text{PbI}_{2(\text{s})}$.

8.1.3. Condition de précipitation

Si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il peut être complètement dissocié. La solution **n'est alors pas saturée**. De même, si les ions constitutifs d'un précipité sont mis en présence en trop faibles concentrations, le précipité peut ne pas se former. Pour obtenir un critère d'existence du solide, il faut s'intéresser au quotient de réaction Q_r à l'état initial.

- Si $Q_r < K_s$, le système évolue dans le **sens direct**, donc il y a formation des ions et il n'y a **pas de précipitation**. La solution n'est **pas saturée**.
- Si $Q_r > K_s$, le système évolue dans le **sens indirect**, et il y a **précipitation**. La solution est **saturée**.
- Si $Q = K_s$, l'équilibre de précipitation est atteint. La solution est **saturée**.

Attention ! Le système n'atteint pas toujours un état d'équilibre.

Application :

Un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'ions Pb^{2+} ($C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'ions I^- ($C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sont introduits dans un bécher. Y a-t-il précipitation de PbI_2 ($pK_s = 8,1$) ? Si oui quelle quantité de matière de solide est formée ?

Remarque : Il faut toujours raisonner en quantité de matière lorsqu'un solide est présent car on ne peut parler de la concentration d'un solide.

Application :

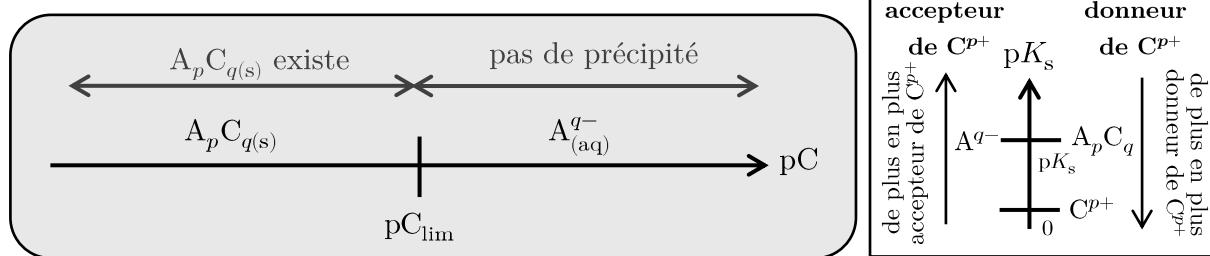
Une masse $m = 1 \text{ mg}$ de $\text{AgCl}_{(s)}$ ($M = 143 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\text{p}K_s = 9,7$) est placée dans un volume $V = 1 \text{ L}$. Est-ce que le solide est totalement dissous ?

8.2. Diagramme d'existence

8.2.1. Tracé d'un diagramme d'existence

Contrairement aux équilibres acido-basiques et de complexation, dû à la présence de solide, il faut parler de **diagramme d'existence** et non de diagramme de prédominance. Par convention, la frontière d'existence du précipité est définie comme la limite d'apparition du précipité : un grain de précipité est présent, en équilibre avec l'espèce dissoute correspondante (anion ou cation du précipité) à une concentration C fixée arbitrairement.

- **Diagramme d'existence en pC**

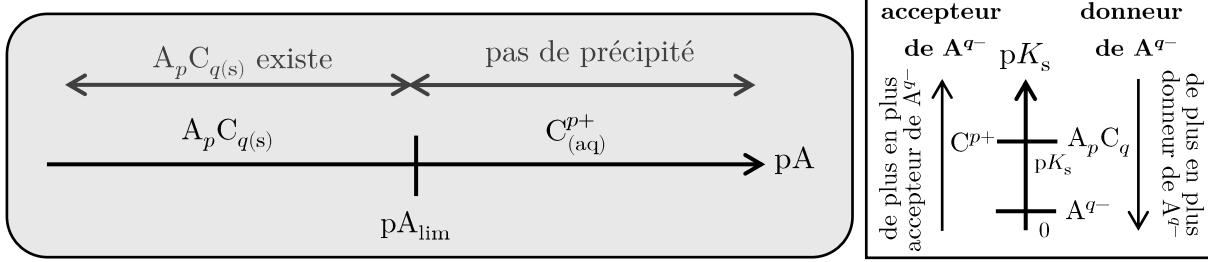


Application :

Soit une solution de chlorure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Tracer le diagramme d'existence en pAg du précipité AgCl ($\text{p}K_s = 9,7$).

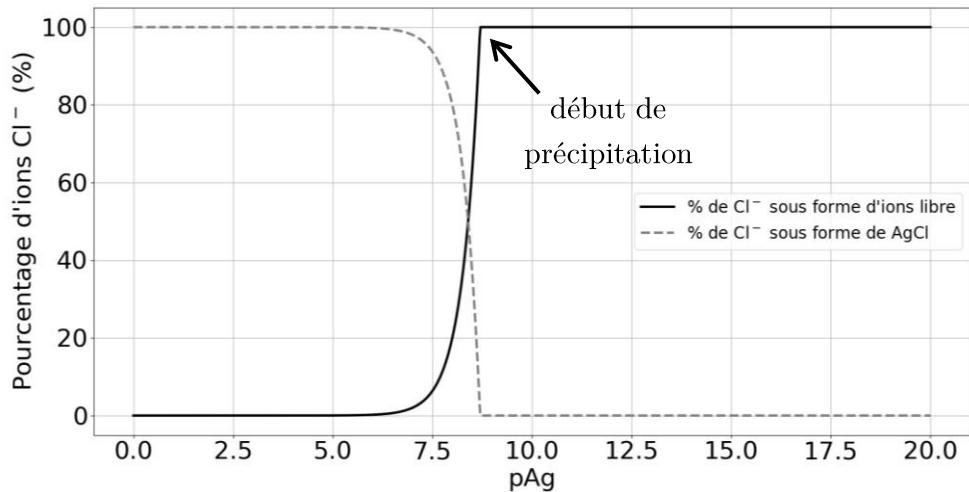


- Diagramme d'existence en pA



8.2.2. Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution présente le pourcentage des espèces en fonction de pL (ici pAg avec $[Cl^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Les points anguleux correspondent à l'apparition ou la disparition du précipité (domaine d'existence du solide vs. domaine de prédominance du soluté).



8.3. Précipitation compétitive

8.3.1. Calcul de la constante d'équilibre

Pour déterminer quel précipité va se former lorsque plusieurs précipités peuvent se former, il est possible de calculer la constante thermodynamique d'équilibre. Le calcul de la constante thermodynamique d'équilibre se fait à l'aide des K_s .

Application :

Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction suivante mettant en jeu le précipité $AgCl_{(s)}$ et les ions iodure $I^-_{(aq)}$: $AgCl_{(s)} + I^-_{(aq)} = AgI_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$. Les pK_s des couples mis en jeu sont de 9,7 pour $AgCl_{(s)}$ et de 15,8 pour $AgI_{(s)}$.

8.3.2. Utilisation des diagrammes de prédominance et de la règle du gamma

Comme pour les réactions acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexation, la **superposition des diagrammes de prédominance** ou la **règle du gamma** permet de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorable ou non.

Ces différentes méthodes sont présentées dans le tableau ci-dessous. Le pK_{s1} est associé au couple $A_{1p}C_{q(aq)}/A_{1(aq)}^{q-}$ et pK_{s2} au couple $A_{2p}C_{q(aq)}/A_{2(aq)}^{q-}$.

accepteur de C 	donneur de C
$K^\circ = 10^{ \Delta pK_s }$	$K^\circ = 10^{- \Delta pK_s }$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

Attention ! La comparaison des valeurs de pK_s n'a de sens que si le **même nombre de cations ou d'anions est échangé** pour les couples comparés.

Application :

Déterminer si la réaction de précipitation de $\text{AgI}_{(s)}$ mettant en jeu $\text{AgCl}_{(s)}$ et $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ est thermodynamiquement favorable. Les pK_s des couples mis en jeu sont de 9,7 pour $\text{AgCl}_{(s)}$ et de 15,8 pour $\text{AgI}_{(s)}$.

Remarque : Un raisonnement similaire peut être fait lorsque l'espèce commune est l'anion. Il faut dans ce cas, **graduer l'axe en pA**.

Remarque : Dans le cas de l'échange de ligands ou de métal, la **méthode de la réaction prépondérante** peut être utilisée.

8.4. Solubilité

8.4.1. Calcul de la solubilité

Définition : La solubilité d'un solide ou d'un gaz, notée s , est la **quantité maximale** de ce solide (ou de ce gaz) **qui peut être dissoute** dans un litre de solution (à une température donnée). Cette solubilité est **homogène à une concentration** et peut être exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Application :

Déterminer la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ et de $\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)}$ dans un litre d'eau. Les pK_s des espèces mises en jeu sont de 9,7 pour $\text{AgCl}_{(s)}$ et de 11,1 pour $\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)}$.

* Calcul pour $\text{AgCl}_{(s)}$:

	$\text{AgCl}_{(s)}$	$=$	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	$+$	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
$t = 0$	n		0		0
t_{\max}	$n - s \cdot V$		$s \cdot V$		$s \cdot V$

En utilisant la constante de solubilité :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{(C^\circ)^2} = \frac{s^2}{(C^\circ)^2}$$
$$s = C^\circ \cdot \sqrt{K_s} = C^\circ \cdot \sqrt{10^{-pK_s}}$$
$$s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

* Calcul pour $\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)}$:

$t = 0$			
t_{\max}			

Attention ! De deux composés, le **plus soluble** est celui qui a la **plus forte solubilité** ; ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, cela dépend du nombre d'ions échangés.

8.4.2. Influence de la température

Les solides sont généralement plus solubles à chaud qu'à froid (ex : sucre dans le café). Cela se traduit par la dépendance de la constante de solubilité avec la température : $\frac{dK_s}{dT} > 0$.

En général pour un solide, lorsque la **température augmente**, la **solubilité aussi**.

Contre-exemple : le calcaire ou carbonate de calcium CaCO_3 est plus soluble à froid qu'à chaud. Ainsi, les résistances chauffantes des bouilloires sont très souvent entartrées.

Pour un gaz, lorsque la **température augmente**, la **solubilité diminue**.

Pour connaître l'influence de la température sur la solubilité, il faut déterminer si la dissolution du solide est exothermique ou endothermique.

- Si la dissolution du solide est **exothermique** ($\Delta_{\text{diss}}H < 0$), une **augmentation de température** provoque une évolution du système dans le sens de la précipitation : la **solubilité du solide diminue**.
- Si la dissolution du solide est **endothermique** ($\Delta_{\text{diss}}H > 0$), une **augmentation de température** provoque une évolution du système dans le sens de la dissociation : la **solubilité du solide augmente**.

8.4.3. Effet d'ions communs

Lors de la dissolution d'un solide dans une solution contenant déjà **un de ses ions constitutifs** ou si un de ces ions sont ajoutés à une solution saturée en ce solide, la **solubilité de ce solide diminue par rapport à celle dans l'eau pure**.

Application :

Dans une solution de 1 L de NaCl à $1 \cdot 10^{-3}$ mol · L⁻¹, est introduit n moles de AgCl_(s).

Déterminer la solubilité s' de AgCl_(s) dans ce cas. Le pK_s de AgCl_(s) est de 9,7.

mol	AgCl _(s)	= Ag ⁺ _(aq) +	Cl ⁻ _(aq)	En utilisant la constante de solubilité :
$t = 0$	n	0	$1 \cdot 10^{-3}$	$K_s = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{(C^\circ)^2} = \frac{s' \cdot \left(\frac{1 \cdot 10^{-3}}{V} + s'\right)}{(C^\circ)^2}$
t_{max}	$n - s' \cdot V$	$s' \cdot V$	$1 \cdot 10^{-3} + s' \cdot V$	$s' = 2.0 \cdot 10^{-7}$ mol · L ⁻¹

Ainsi, en présence d'ions chlorure, la solubilité de AgCl_(s) diminue.

Remarque : Si les ions constitutifs du précipité sont apportés de façon extérieure, une **loi de modération** (lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, la position de l'équilibre est modifiée afin de limiter l'effet de la perturbation) permet de comprendre que **l'équilibre de solubilité est déplacé dans le sens de formation du précipité**. Le précipité est formé plus facilement et donc sa solubilité diminue.

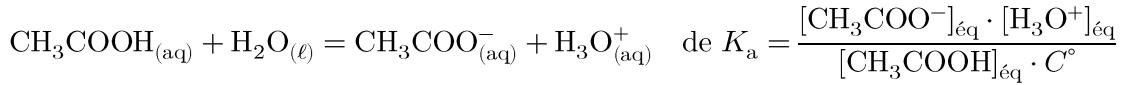
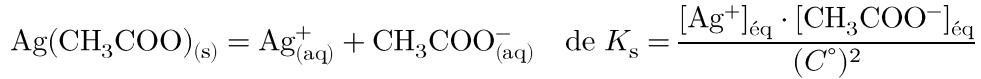
8.4.4. Influence du pH

Lorsque l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité manifeste des propriétés acido-basiques, la solubilité est sensible au pH.

Si un solide est constitué d'un **anion basique**, alors **l'ajout d'acide** provoque une évolution du système dans le **sens de la dissolution** : la **solubilité du solide augmente** par rapport à celle de l'eau pure.

Application :

Exprimer $ps = -\log(\frac{s}{C^\circ})$ en fonction de pH pour le précipité $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_{(s)}$. Le pK_s de $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_{(s)}$ est de 2,7 et le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est de 4,8.



La réaction est thermodynamiquement favorable. Le précipité se dissout.

$$\text{De plus, } s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}$$

$$s = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a \cdot C^\circ} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a \cdot C^\circ} \right)$$

$$s = \frac{K_s \cdot (C^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a \cdot C^\circ} \right) = \frac{K_s \cdot (C^\circ)^2}{s} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a \cdot C^\circ} \right)$$

$$s = C^\circ \cdot \sqrt{K_s \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a \cdot C^\circ} \right)}$$

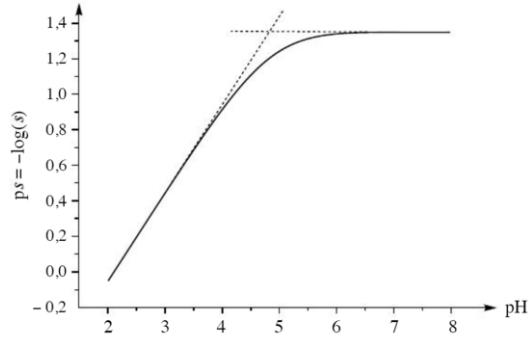
- Pour $\text{pH} < pK_a - 1$, CH_3COOH majoritaire

$$s = C^\circ \cdot \sqrt{\frac{K_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_a \cdot C^\circ}}$$

$$ps = \frac{1}{2} \cdot (\text{pH} + pK_s - pK_a) = -1 + 0,5 \cdot \text{pH}$$

- Pour $\text{pH} > pK_a + 1$, CH_3COO^- majoritaire

$$s = C^\circ \cdot \sqrt{K_s} \text{ soit } ps = \frac{1}{2} \cdot pK_s = 1,3$$



Certains précipités n'existent que pour une **plage de pH donnée**. Ce sont alors des **précipités amphotères** qui peuvent se **redissoudre à un pH élevé**.

Exemple :

L'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ est un précipité qui en présence d'un excès d'ions HO^- , peut former le complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Le précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ va donc se dissoudre.

8.4.5. Influence de la complexation

Si un solide est constitué d'un **cation susceptible d'être complexé**, alors l'**ajout d'un ligand** adapté provoque une évolution du système dans le **sens de la dissolution** : la **solubilité du solide augmente** par rapport à celle de l'eau pure.

Application :

Dans une solution d'ammoniac NH_3 de 1 L à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est introduit n moles de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$. Déterminer la solubilité s'' de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ dans ce cas. Le $\text{p}K_s$ de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ est de 9,7 et la constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est $\log(\beta) = 7$.

8.5. Titrage par précipitation

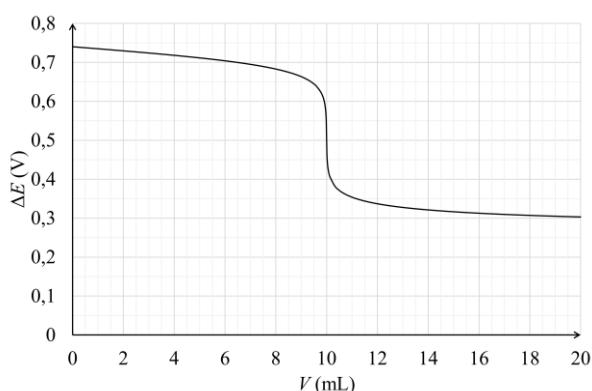
Un **titrage par précipitation** est un titrage mettant en jeu une réaction de **précipitation**.

8.5.1. Suivi potentiométrique

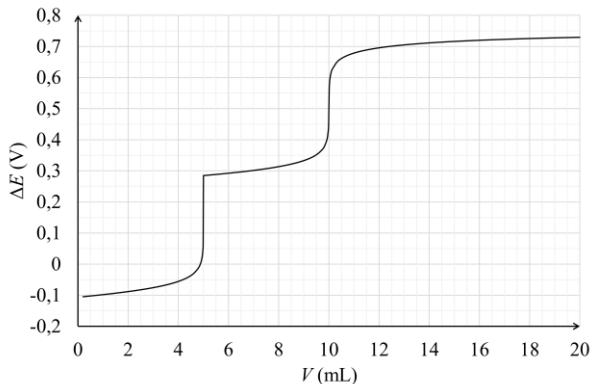
Lorsque l'espèce titrée appartient à un **couple d'oxydoréduction**, il est possible de suivre le titrage par potentiométrie. Le suivi de la **différence de potentiel en fonction du volume** de solution titrante permet donc de déterminer le **volume à l'équivalence**.

Application :

Le titrage de 10 mL d'une solution d'ions chlorure Cl^- par une solution d'ions argent Ag^+ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est réalisé. Un suivi potentiométrique est réalisé et la courbe de titrage obtenue est présentée ci-contre. Déterminer la concentration de la solution d'ions Cl^- .



Remarque : Ici, aucun point anguleux n'est observé car le solide se forme dès l'ajout de la première goutte d'ions chlorure. Cependant, si par exemple, un mélange d'ions iodure et chlorure était titré, un point anguleux est visible lors de l'apparition du premier grain de AgCl, une fois que tous les ions iodures ont été titrés.

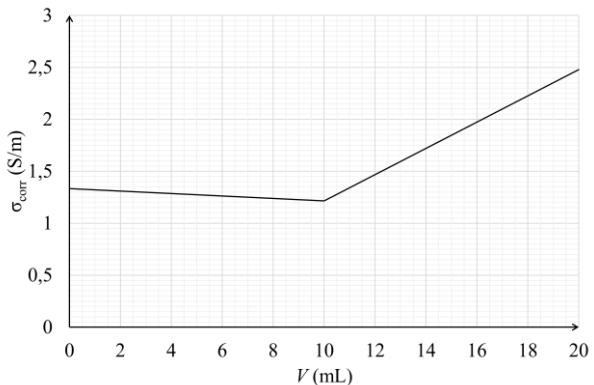


8.5.2. Suivi conductimétrique

La formation d'un précipité mettant en jeu des **ions**, il est possible de réaliser un titrage par suivi **conductimétrique**. Le suivi de la **conductivité σ** en fonction du volume versé de solution titrante donne des **branches d'hyperbole** ou des **droites** si la dilution est négligeable ou si la conductivité corrigée est tracée.

Application :

Un suivi conductimétrique est réalisé comme précédemment et la courbe de titrage obtenue est présentée ci-contre. Déterminer la concentration de la solution d'ions Cl^- .



8.5.3. Suivi colorimétrique

Des indicateurs colorés formant un **précipité coloré** avec les ions titrés permettent de réaliser des titrages colorimétriques. Dans le cas du titrage d'ions halogénures, l'utilisation du dichromate de potassium (K_2CrO_4 , méthode de Mohr) ou de la fluorescéine (méthode de Fajans) permet de repérer l'équivalence par un changement de couleur.

Il est également possible de réaliser des **titrages indirects colorimétrique** où l'espèce ajoutée en excès forme un **précipité coloré avec un indicateur**. Par exemple, en ajoutant les ions argent en excès titrés par les ions SCN^- et en ajoutant des ions Fe^{3+} comme indicateur coloré (méthode de Charpentier-Volhard).

8.6. Diagramme $E\text{-pL}$

Lors de l'étude des réactions d'oxydoréduction en solution, il avait été noté que le pH pouvait avoir impact sur l'espèce présente. Des diagrammes $E\text{-pH}$ avaient alors été tracés.

Il a été vu ici, que les propriétés de complexation et de précipitation des espèces mises en jeu, ont un impact sur les espèces présentes. De manière similaire aux diagrammes $E\text{-pH}$,

des diagrammes E -pL peuvent être tracés. Une étude similaire aux diagrammes E -pH peut alors être faite.

Application :

Le diagramme E -pCl de l'argent est tracé ci-contre. Les espèces considérées sont : Ag^+ , $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{AgCl}_{(s)}$.

1. Placer les espèces sur le diagramme.
2. Déterminer le potentiel standard du couple AgCl/Ag .
3. Déterminer le produit de solubilité de l'espèce AgCl .

