

Chimie des solutions

Préparation à l'agrégation externe de physique-chimie (option physique)

Cours

PLAN

Introduction.....	3
Partie I : Rappels et notions générales.....	4
Partie II : Équilibres acido-basiques.....	6
Partie III : Réactions de complexation.....	23
Partie IV : Réactions de précipitation.....	32
Partie V : Réactions d'oxydoréduction.....	36

Introduction

Objectifs : Niveau CPGE PC en chimie des solutions :

- Maîtriser les calculs des concentrations des espèces en solution à l'aide des données théoriques et expérimentales
- Construire et exploiter les diagrammes de prédominance, courbes de distribution, diagrammes E – pH, diagrammes intensité-potentiel
- Connaître et exploiter les techniques expérimentales de dosage et titrage

Pré-requis :

- Notions de **solution aqueuse, équilibre chimique, équation-bilan, bilan de matière, avancement et tableau d'avancement**
- Notions de **réaction acido-basiques, de pH, de précipité, d'oxydoréduction, de**
- Connaissance du **matériel de base de laboratoire** : bécher, fioles jaugées, pipettes jaugées, burette, agitateur magnétique,...

PARTIE I Rappels et notions générales

1 Cadre d'étude

On considérera dans ce cours que

- **Le solvant : l'eau**
 - Les raisonnements et la méthodologie de résolution des problèmes peuvent être transposées à d'autres solvants, mais cela ne sera pas étudiée ici.
 - L'eau sera considérée pour les calculs comme un corps pur (son activité sera de 1)
- **Paramètres physiques**
 - La température T sera considérée comme constante ($T = 25\text{ °C}$ sauf exceptions précisées)
 - Le volume V des solutions ne varie pas lors des réactions en solution
 - La pression P interviendra seulement lors de l'étude d'équilibres impliquant des espèces chimiques gazeuses (rares exemples)
- **Concentrations des espèces chimiques dissoutes**
 - L'unité utilisée est mol.L^{-1}
 - On se limitera aux solutions diluées $c \leq 0,1\text{ mol.L}^{-1}$

2 Notion d'équilibre chimique

2.1. Équation et constante d'équilibre

Dans ce cours, on considère que les réactions mises en jeu sont des réactions équilibrées :



v_i : coefficients stœchiométriques

Remarque :

Il est nécessaire dans l'écriture des équations de préciser l'état des espèces impliquées :

(aq) = aqueux (dissout dans le solvant)

(l) = liquide (concerne un corps liquide considéré comme pur = l'eau)

(g) = gaz

(s) = solide

Ces équilibres sont caractérisées par une constante d'équilibre (d'origine thermodynamique), notée généralement « K » (sans unité).

$$K = \frac{a_{(C)}^{\nu_c} \cdot a_{(D)}^{\nu_d}}{a_{(A)}^{\nu_a} \cdot a_{(B)}^{\nu_b}} \quad a_{(i)} : \text{activités (sans unité)}$$

Remarques :

- K dépend de la température et du solvant
- On considérera que les équilibres sont instantanément atteints (sauf lors des études de cinétique électrochimique et les piles)

2.2. Activités des espèces chimiques

Corps pur (solvant, précipité solide)	Espèce chimique dissoute de concentration c	Espèce chimique gazeuse
$a = 1$	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$ c_i : concentration molaire (mol.L ⁻¹) $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de référence)	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$ P_i : pression partielle (en bar) $P^0 = 1 \text{ bar}$ (pression de référence)

Remarque :

- L'expression de l'activité pour une espèce chimique de concentration c_i est valable dans le cadre de l'approximation des **solutions idéales (solvant considéré comme corps pur, solutés n'interagissant pas entre eux)**
- L'expression de l'activité pour une espèce chimique de pression partielle P_i est valable dans le cadre de l'**approximation des gaz parfaits**

PARTIE II Réactions Acido-basiques

1 Définitions et généralités

1. Rappels et définitions

L'acido- basicité s'entend au sens de **Brönsted** :

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+ . On le notera en général AH (ou BH^+)

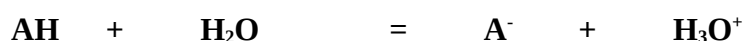
Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ . On la notera en général A^- (ou B)

Un **couple acide base**, noté AH/ A^- est un couple de **deux espèces chimiques conjuguées** ; L'une est un acide (AH), l'autre est une base (A^-). On passe d'une espèce à l'autre en cédant ou captant un H^+ :



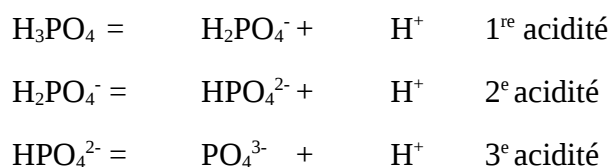
Remarque :

H^+ n'existe pas en solution aqueuse (sa durée de vie est extrêmement faible). C'est l'**ion oxonium** H_3O^+ qui joue son rôle en solution aqueuse. L'équilibre entre un acide et sa base conjuguée s'écrit ainsi :

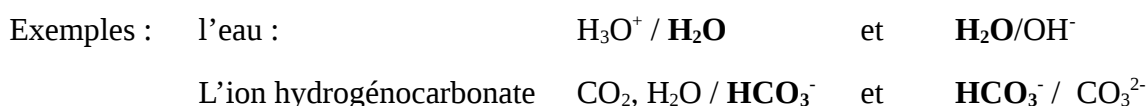


Un **polyacide** (respectivement une **polybase**) est une espèce susceptible de céder plusieurs protons (resp. de capter plusieurs protons).

Exemple : l'acide phosphorique :



Un **ampholyte ou amphotère** est une espèce chimique impliquée dans des couples acido-basiques **à la fois en tant qu'acide et en tant que base**



Une **réaction acido-basique** implique nécessairement un acide qui va céder son H^+ et une base qui va capter le H^+ . Se formeront alors les bases et acides conjugués.

Il s'agit donc d'une réaction où une particule (un H^+) est échangée entre deux espèces chimiques. On verra que d'autres catégories de réaction correspondent elles aussi à des réactions d'échanges, mais où la particule est différente (par exemple un électron pour les réaction d'oxydoréduction)

2 Notion de pH. Équilibre acido-basique

2.1 Cas de l'eau

L'eau est une espèce ampholyte. Elle peut s'auto-dissocier en ion hydroxyde OH^- et ion oxonium H_3O^+ suivant l'équation :



Cette réaction admet une constante d'équilibre dont l'expression est :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

K_e est appelé « **produit ionique de l'eau** ». Cet équilibre est appelé « **auto-protolyse de l'eau** »

$$\text{À } 25 \text{ °C} \quad K_e = 10^{-14} \quad (\text{à retenir!})$$

Si l'eau est « pure », on a $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$

2.2 Notion de pH

Définition proposée par Sorensen (1909) :

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

Remarque :

- Valable si $[H_3O^+] \ll 1 \text{ mol.L}^{-1}$

- $\text{pH} < 7$: solution acide

$\text{pH} = 7$: solution neutre

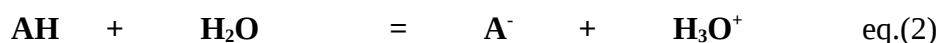
$\text{pH} > 7$: solution basique

- on peut également définir $\text{pOH} = -\log [OH^-]$, ou même $\text{pC} = -\log C$ pour une espèce quelconque

- $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14$ à 25°C

2.3 Constantes d'acidité et de basicité

Soit un acide AH en solution aqueuse. On a :



2 cas se présentent :

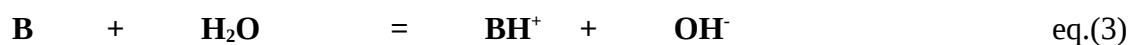
AH est un acide fort, c'est-à-dire qu'il est entièrement dissocié (AH est un électrolyte fort): la réaction est considérée comme totale.

AH est un acide faible, c'est-à-dire qu'il est partiellement dissocié (AH est un électrolyte faible). La réaction est un équilibre. On peut écrire sa constante d'équilibre thermodynamique :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

K_A est appelée constante d'acidité. On utilise souvent également **pK_A = - log K_A**

De la même manière, pour une base :



Si B est forte : entièrement protonée, la réaction est totalement

Si B est faible, on peut définir K_B :

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Pour un même couple acide - base, on peut donc définir un K_A (réaction **AH + H₂O = A⁻ + H₃O⁺**) et un K_B (réaction **A⁻ + H₂O = AH + OH⁻**) . On montre facilement que

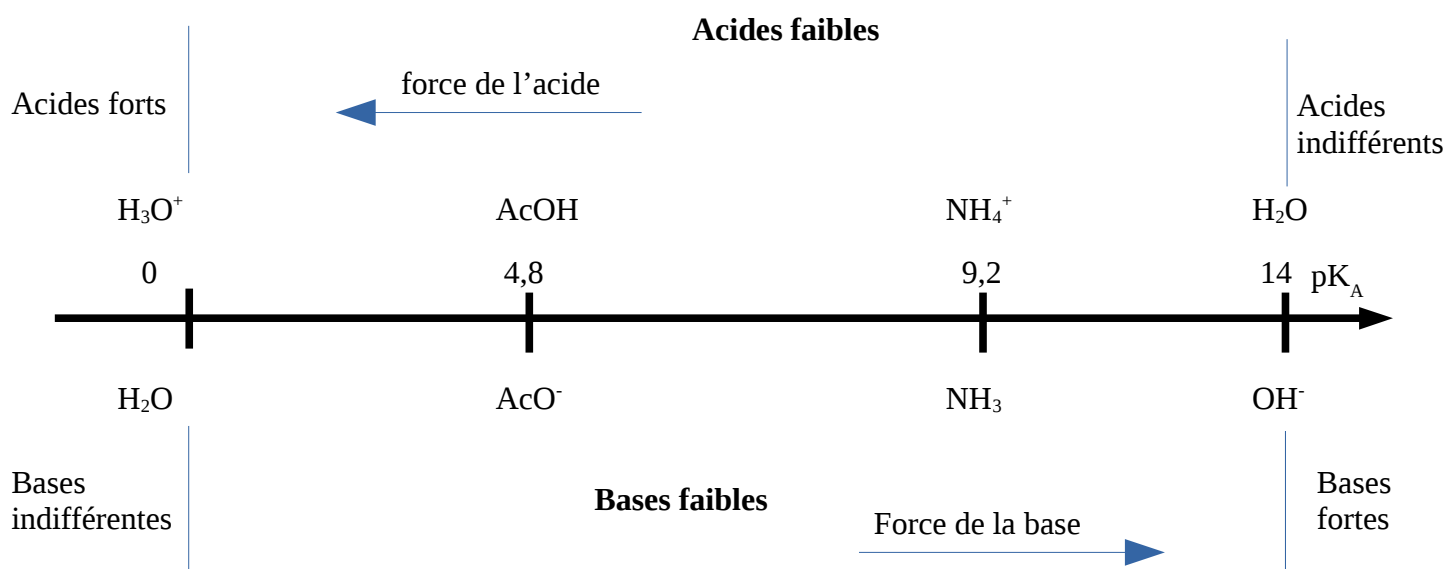
$$K_A \cdot K_B = K_e \quad \text{Soit encore } \mathbf{pK_A + pK_B = pK_e = 14}$$

2.4 Forces relatives des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort qu'il se déprotone facilement. Cela correspond donc à l'équation eq.(2) déplacée dans le sens direct, c'est-à-dire une constante **K_A d'autant plus grande**.

De façon identique, **une base est d'autant plus forte** que l'équation eq.(3) est déplacée dans le sens direct. Donc avec **K_B d'autant plus grande**.

On peut ainsi classer les acides et les bases en fonction de leurs pK_A et pK_B :



Si le pK_A est compris entre 0 et 14 : l'acide et sa base conjuguée sont considérés comme **faibles**.

Si $pK_A < 0$: on considère que **l'acide est fort** et que sa **base conjuguée est indifférente**

Si $pK_A > 14$: on considère que **l'acide est indifférent** et que sa **base conjuguée est forte**

Lors d'une réaction acido-basique impliquant deux couples distincts : par exemple l'acide AH (constante K_{A1}) réagit avec la base B (constante K_{A2}) :



Sa constante d'équilibre est $K = \frac{[A^-][BH^+]}{[AH][B]} = \frac{[A^-][BH^+][H_3O^+]}{[AH][B][H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

On pourra en conclure que la constante de cette réaction est d'autant plus grande que l'acide AH est fort et que la base B est forte.

3 Solutions aqueuses acido-basiques

Dans ce paragraphe, on va voir le lien entre le pH et les espèces acido-basiques en solution.

3.1 Domaines de prédominance et de majorité

a. Cas d'un mono-acide AH (et de sa base conjuguée A⁻)

L'expression du K_A est : $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ On en déduit que $pK_A = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ ou encore :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Si $pH < pK_A$ alors $[AH] > [A^-]$: la forme acide **AH prédomine**

Si $pH = pK_A$ alors $[AH] = [A^-]$

Si $pH > pK_A$ alors $[A^-] > [AH]$: la forme basique **A⁻ prédomine**

On peut donc établir un diagramme de prédominance gradué en pH :



Si $pH < pK_A$ on est dans le domaine de prédominance de AH

Si $pH > pK_A$ on est dans le domaine de prédominance de A⁻

Une espèce est majoritaire si sa concentration est 10 fois plus élevée que celle de l'autre espèce.

Déterminons les pH limites des domaines de majorité :

Pour AH, on doit avoir à la limite $[AH] = 10[A^-]$

d'où :
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{10[A^-]} = pK_A - 1$$

Donc

- **AH est majoritaire si $pH < pK_A - 1$** et de la même manière on montre que

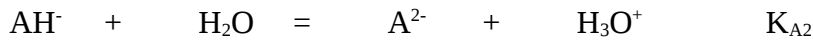
- **A⁻ est majoritaire si $pH > pK_A + 1$**

Remarque :

Les domaines de majorité seront utiles pour négliger une espèce chimique par rapport à l'autre lors des calculs lorsqu'on connaît le pH de la solution.

b. Cas des polyacides (et polybases)

Soit AH_2 un polyacide : on a

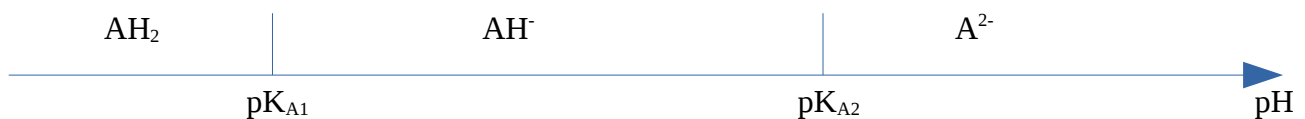


On peut donc écrire :

$$pH = pK_{A1} + \log \frac{[AH^-]}{[AH_2]} \quad \text{et} \quad pH = pK_{A2} + \log \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}$$

(Les deux équilibres sont atteints dans la solution. L'expression des deux K_A sont donc vérifiées)

AH_2 est plus fort que AH^- , donc $pK_{A1} < pK_{A2}$. On obtient donc le diagramme de prédominance suivant faisant apparaître 3 domaines successifs :



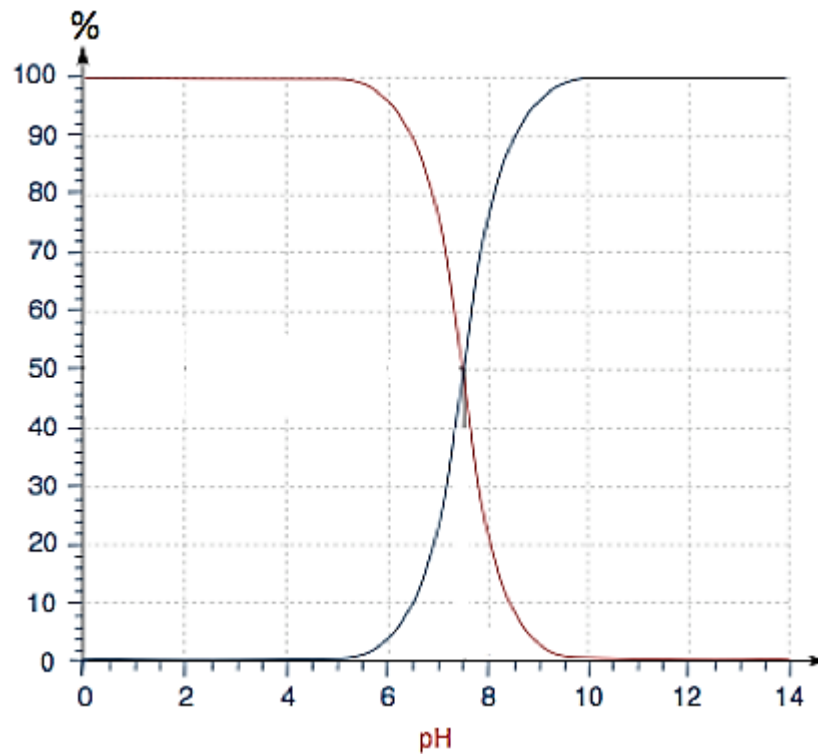
Remarque :

On pourra toujours définir des domaines de majorité pour AH_2 et A^{2-} . Par contre, si pK_{A1} et pK_{A2} sont trop proches, AH^- pourra ne jamais être majoritaire dans la solution (Dans ce cas, on n'aura jamais, quelque soit le pH, $[AH^-] > 10 [AH_2]$ et $[AH^-] > 10 [A^{2-}]$)

3.2 Courbes de distribution

Un diagramme de distribution donne la répartition en pourcentage des acides et bases conjuguées en solution en fonction du pH.

Exemple : Acide hypochloreux / Ion hypochlorite $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ $\text{pK}_A = 7,8$



En rouge : α_{HClO} (pourcentage d'acide hypochloreux)

En bleu : α_{ClO^-} (pourcentage d'ion hypochlorite)

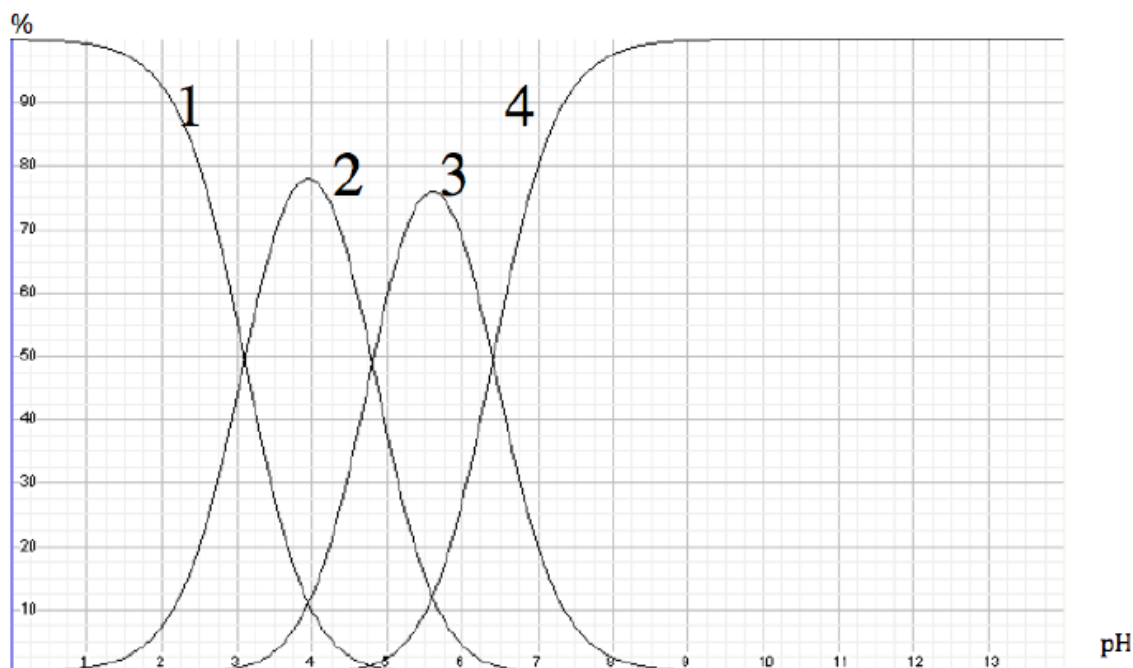
On a $\alpha_{(AH)} = \frac{[AH]}{[AH] + [A^-]}$ et $\alpha_{(A^-)} = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]}$

On retrouve sur ce diagramme de distribution :

- $\alpha_{\text{HClO}} = \alpha_{\text{ClO}^-}$, donc $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$ pour $\text{pH} = \text{pK}_A$
- Si $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$ on a $\alpha_{\text{HClO}} > 90\%$
- Si $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$ on a $\alpha_{\text{ClO}^-} > 90\%$

On pourra rencontrer également ces courbes de distribution pour des polyacides.

Exemple de l'acide citrique $C_6H_5O_7H_3$ (Noté AH_3) ($pK_{a1} = 3,1$; $pK_{a2} = 4,8$ et $pK_{a3} = 6,4$)



Courbe 1 : $\alpha_{(AH_3)}$ Courbe 2 : $\alpha_{(AH_2^-)}$ Courbe 3 : $\alpha_{(AH^-)}$ Courbe 4 : $\alpha_{(A^{3-})}$

Remarques :

- On peut voir que $\alpha_{(AH_2^-)}$ et $\alpha_{(AH^-)}$ ne dépassent pas 78 % : ces espèces ne sont jamais majoritaires.
- On peut quand même déduire les pK_A grâce aux courbes : lorsque les courbes d'espèces conjuguées se croisent, leurs quantités sont égales et donc $pH = pK_A$ (exemple : quand 2 et 3 se croisent $pH = 4,8 = pK_{A2}$)

3.3. Détermination des concentrations et du pH de solutions acido-basiques (par le calcul)

Voir le document « Méthode ».

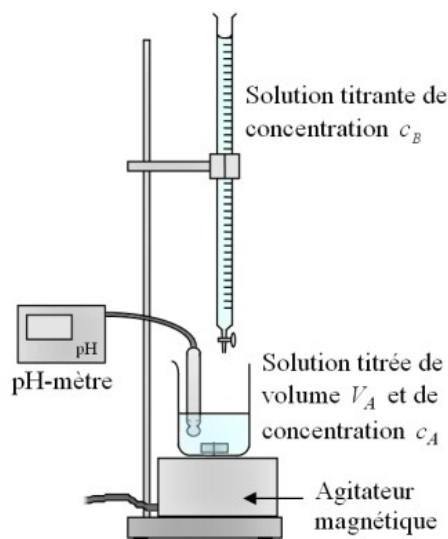
Remarque : Depuis les changements des programmes de CPGE, il est préconisé d'utiliser préférentiellement les données issues des courbes de répartition, que cela soit pour proposer des hypothèses, justifier des approximations, comme pour déterminer, lorsque le pH est donné, tout ou partie des concentrations des espèces chimiques en solution.

3.4 Dosages et titrages acido-basiques

a. Généralités

Voir le document général sur les titrages.

Un titrage acido-basique a pour but la détermination de la concentration d'une espèce chimique acide (respectivement basique), par sa réaction avec une base (resp. un acide) dont on maîtrise la quantité de matière ajoutée.



Comme les réactions acide-base consistent toujours en l'échange d'un et un seul H^+ , lorsqu'on a ajouté V_E , à l'équivalence, on peut écrire :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$$

L'équivalence sera repérée par :

- un saut de pH mesuré à l'aide d'un pH-mètre
- une variation de la conductivité de la solution mesurée à l'aide d'un conductimètre
- une variation de couleur de la solution, dans laquelle aura été introduite un indicateur coloré (voir paragraphe 3.6)

Le plus fréquemment, un graphique $pH = f(V)$ est soit fourni, soit à construire à partir de données expérimentales.

Remarque :

- La plupart du temps le volume ajouté V_B n'est pas négligeable devant V_A . Il ne faudra donc pas oublier que $V_{tot} = V_A + V_B$ dans les exemples.
- On posera $x = \frac{V_B}{V_E}$

b. variation du pH en fonction du volume ajouté V

Il s'agit ici de calculs donner à titre d'exemple, en aucun cas pour qu'ils soient appris !

1^{er} cas : Dosage d'un acide fort par une base forte

On dose V_A , C_A de H_3O^+ par C_B de OH^-

- Si $x = 0$: on a un acide fort dans l'eau : **pH = pC_A** (voir méthode de détermination du pH)

- Si $0 < x < 1$:

la R.P. est $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$ $K = 1/K_e = 10^{14}$ Considéré comme totale.

Un rapide tableau d'avancement permet d'établir que $n_{H_3O^+} = C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B$

$$\text{Donc : } [H_3O^+] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

Avec $C_B = \frac{C_A V_A}{V_E}$, et $V_B = x \cdot V_E$ on obtient

$$[H_3O^+] = \frac{C_A \cdot V_A - x C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} (1 - x)$$

$$\text{ou encore } pH = -\log \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} - \log(1 - x)$$

(le 1^{er} terme peut être considéré comme constant si $V_B \ll V_A$)

- **si $x = 1$**

On est à l'équivalence : $n_{OH^-} = n_{H_3O^+}$ Donc d'après l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau,

$$K_e = [OH^-][H_3O^+] = 10^{-14} \text{ Donc } [H_3O^+] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$$

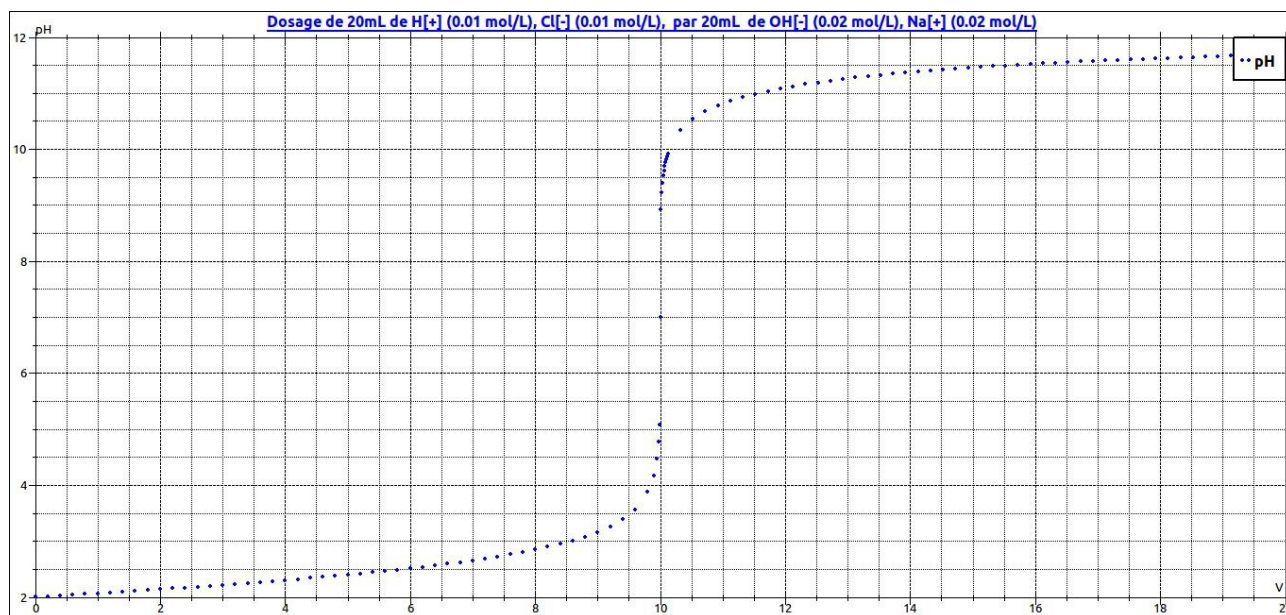
donc **pH = 7**

- **si $x > 1$**

H_3O^+ est limitant et on peut calculer le pOH comme on l'a fait pour le pH avec $x < 1$:

$$pOH = -\log \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} - \log(x - 1)$$

Allure de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$



2^e cas : dosage d'un acide faible par une base forte

Cette fois, la R.P. est : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K = K_A/K_e = 10^{14}K_A$

La réaction est totale.

On pourrait démontrer des expressions qui lient x à pH ou pOH comme précédemment. On se contentera de donner quelques points de repères.

- Si $x = 0$

On est dans le cas de la détermination du pH d'une solution d'un acide faible dans l'eau. (Se reporter au document « méthode »)

- Si $x = 0,5$ (on parle de « demi-équivalence, $V_B = \frac{1}{2}V_e$)

Un tableau d'avancement nous montre que $n_{\text{AH}} = n_{\text{A}^-} = C_A V_A$

Le pH se calcul aisément : on a, d'après l'expression du K_A : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Donc $\text{pH} = \text{p}K_A$

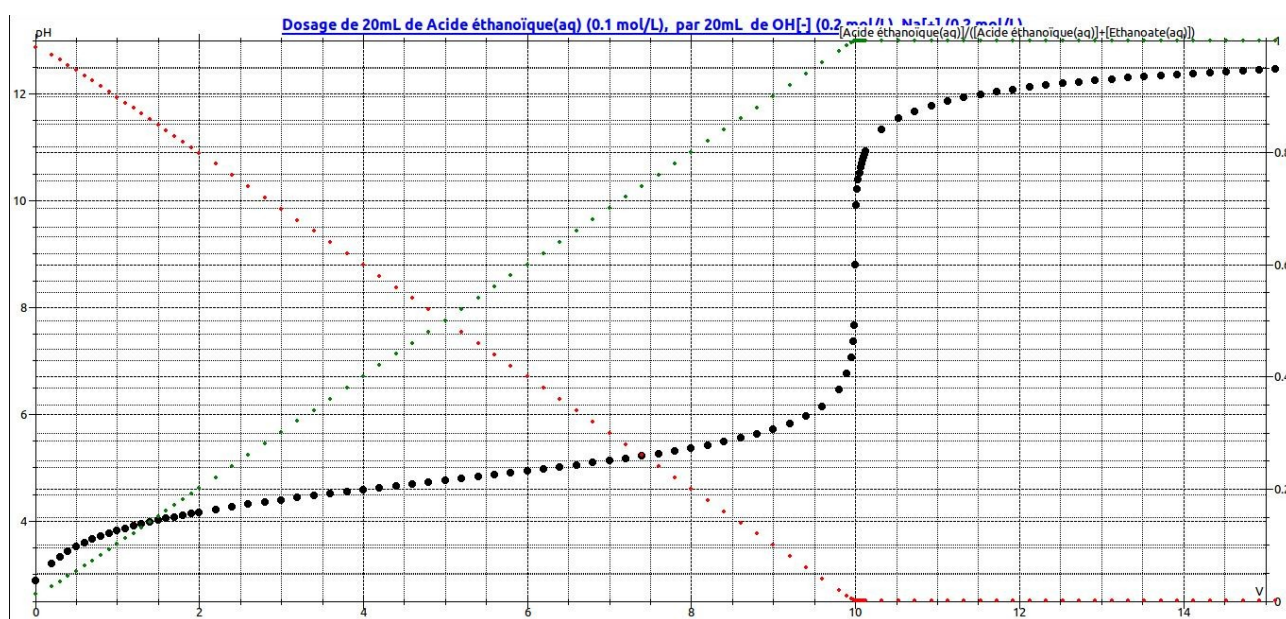
- Si $x = 1$ (on est à l'équivalence)

Tout AH a été transformé en A⁻ par la réaction de titrage. On a alors une base faible seule dans l'eau (voir calcul dans le document « méthode »). **La détermination du pH à l'équivalence prend tout son sens lorsqu'il faut choisir un indicateur coloré adapté au titrage (voir 3.6)**

- Si $x > 1$

On a un excès de OH⁻, et A⁻ : mélange de base (voir document « méthode »)

Allure de la courbe pH = f(V_B)



Légende : ●●● : pH ●●● $\alpha_{(AcOH)}$ ●●● $\alpha_{(AcO^-)}$

Remarque :

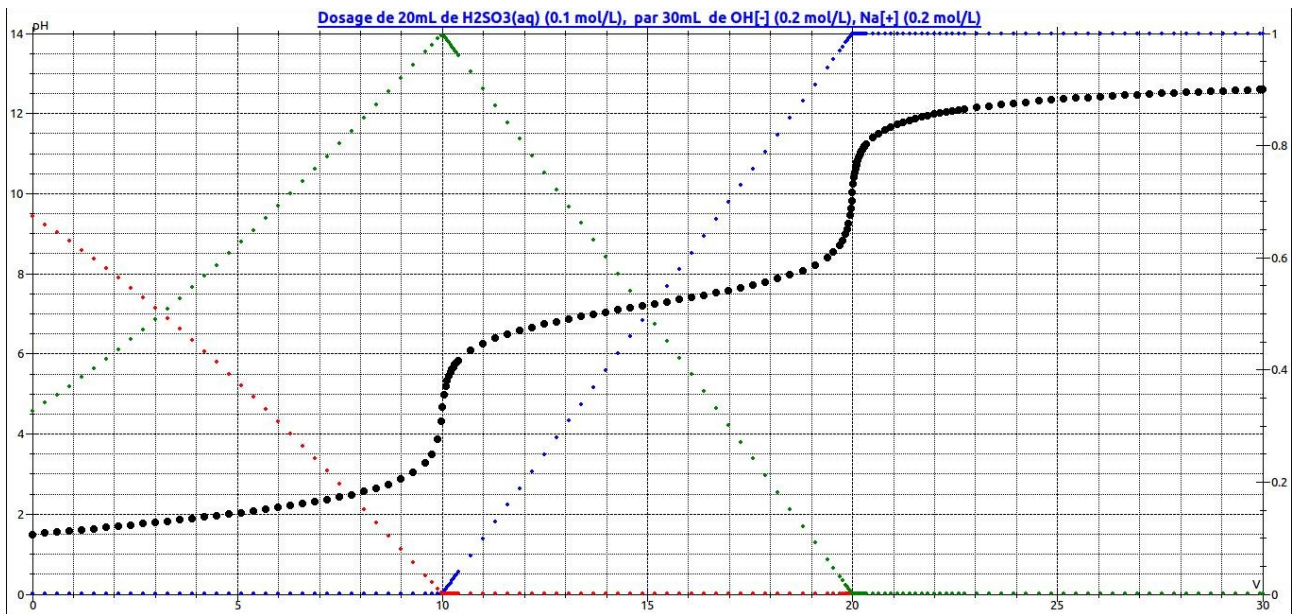
Bien que cette courbe ressemble à celle précédente du dosage d'un acide fort par une base forte, **quelques différences sont à noter :**

- Le saut de pH à l'équivalence est moins marqué que dans le cas précédent, et le pH équivalent n'est pas égal à 7
- En tout début de dosage ($V < 2$ mL dans l'exemple), le pH augmente plus rapidement que par la suite (2 mL $< V < V_e$)

3^e cas : dosage d'un polyacide

On fera ici juste la présentation de quelques cas. Les calculs reviennent systématiquement à des cas présents dans le document « méthodes ».

Exemple 1 Acide Sulfureux H₂SO₃ (pK_{A1} = 1,8 ; pK_{A2} = 7,0)



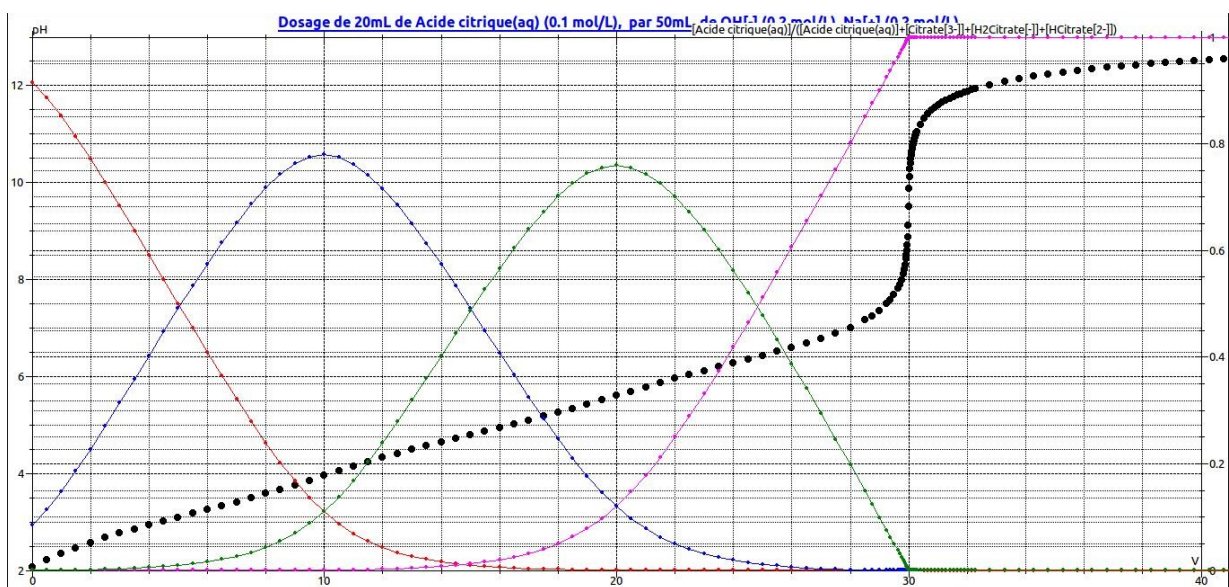
Légende : ●●● : pH ●●● $\alpha(H_2SO_3)$ ●●● $\alpha(HSO_3^-)$ ●●● $\alpha(SO_3^{2-})$

H₂SO₃ est un diacide faible. Les pK_A sont suffisamment éloignés ($\Delta pK_A \geq 4$) pour que **les deux acidités soient dosés séparément** : on a 2 sauts de pH.

Les courbes de distribution nous permettent de déterminer les pK_A :

- pK_{A1} est obtenu un peu avant la 1^{re} demi-équivalence, en raison de l'acidité « presque forte » de H₂SO₃
- pK_{A2} est obtenu exactement à la 2^e demi-équivalence.

Exemple 2 Acide citrique : (pK_{A1} = 3,1 ; pK_{A2} = 4,8 ; pK_{A3} = 6,4)

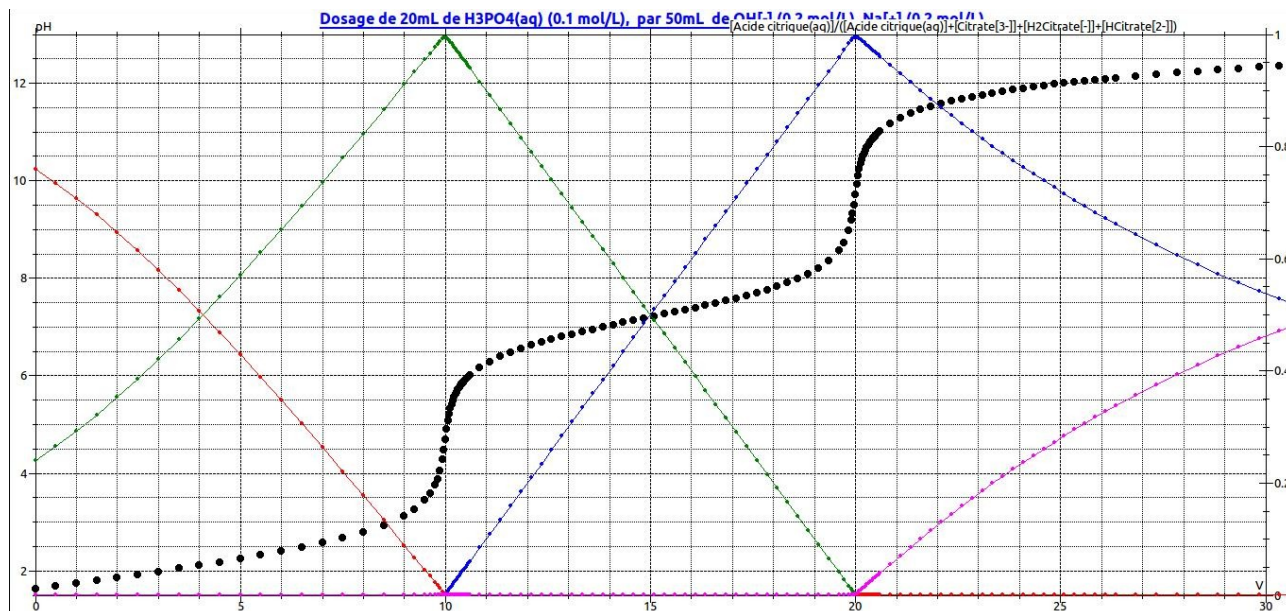


Légende : ●●● : pH ●●● $\alpha(AH_3)$ ●●● $\alpha(AH_2^-)$ ●●● $\alpha(AH^{2-})$ ●●● $\alpha(A^{3-})$

Les pK_A sont trop proches les uns des autres : les 3 acidités sont dosées en même temps, il n'y a qu'un seul saut de pH.

La détermination des pK_A pourra toujours être faite si, comme sur le graphe précédent, les courbes de distribution sont données. Sinon, c'est beaucoup plus délicat !

Exemple 3 : acide phosphorique H_3PO_4 ($pK_{A1} = 2,1$; $pK_{A2} = 7,2$; $pK_{A3} = 12,3$) dosé par OH^-



Légende : ●●● : pH ●●● $\alpha(H_3PO_4)$ ●●● $\alpha(H_2PO_4^-)$ ●●● $\alpha(HPO_4^{2-})$ ●●● $\alpha(PO_4^{3-})$

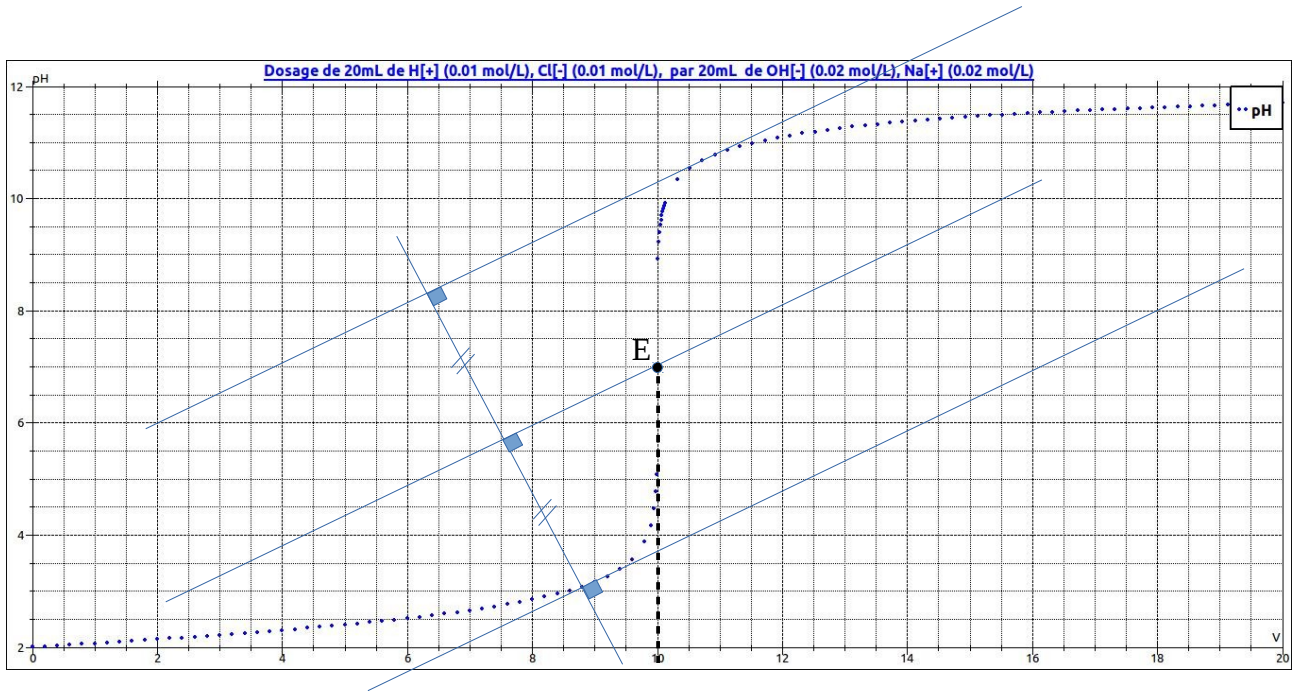
Cette fois, les acidités sont dosées séparément. Par contre, en raison de la valeur très élevée de pK_{A3} , le dosage de la dernière acidité ne permet pas de mesurer un saut (la réaction de dosage n'est pas totale). On constate sur les courbes de distribution qu'en fin de dosage, on a toujours des quantités non négligeables de HPO_4^{2-} .

c. Détermination de l'équivalence sur un graphe $pH = f(V)$

L'obtention d'un graphe $pH = f(V)$, obtenu par exemple point par point par pH-métrie permet de déterminer le volume équivalent précisément.

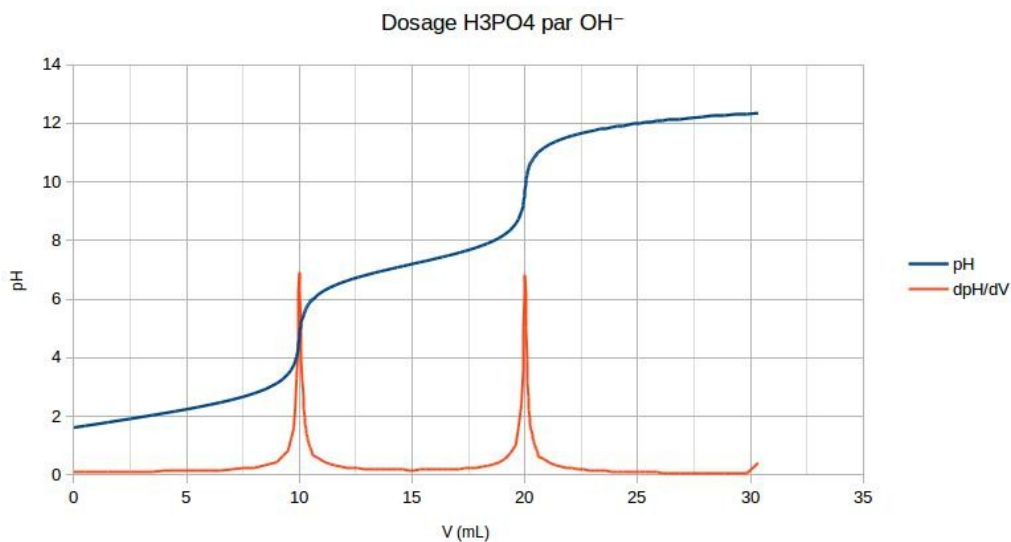
Méthode 1 : Méthode des tangentes

Cette méthode ne fonctionne rigoureusement que si la courbe est symétrique autour de l'équivalence (ce qui est le cas pour le dosage d'un acide fort par une base forte...). Dans les autres cas, il faudra prendre le résultat avec précaution.



On trace deux tangentes à la courbe en des points de part et d'autres de l'équivalente, et parallèles entre elles. La droite parallèle équidistante de ces deux tangentes passe par le point équivalent E, dont l'ordonnée est V_e .

Méthode 2 : tracé de la dérivée : $f(V) = \frac{dpH}{dV}$



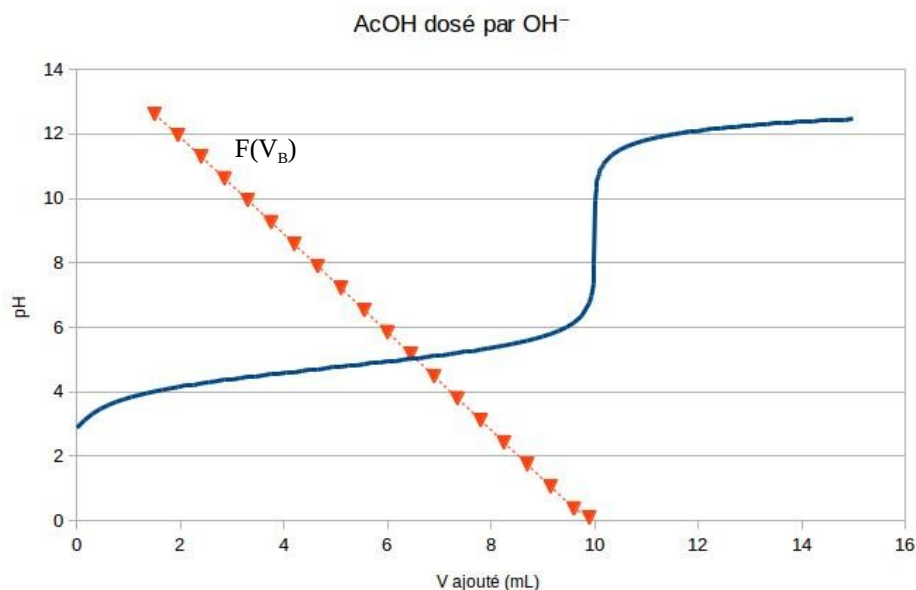
Cette dérivée passe par un maximum au niveau des équivalences, ce qui permet de déterminer V_{e1} et V_{e2} avec précision.

Méthode 3 : Méthode de Gran

Il est possible de « linéariser » l'expression $pH = f(V_B)$, afin d'obtenir une fonction, qu'on notera F, telle que $F = Cte \times (V_B - V_e)$. L'expression de F ne sera bien sûr valable que sur un domaine limité.

Pour le dosage d'un acide faible par une base forte, pour $V_B < V_e$, on peut déterminer que :

$$F(V_B) = V_B \cdot 10^{-\text{pH}} = K_A(V_e - V_B)$$



En l'absence de questions spécifiques dans un énoncé, cette dernière méthode ne sera pas à appliquer *a priori*.

3.5 Solutions tampons

Par définition, **une solution tampon est caractérisée par un pH ne variant que très peu par addition d'un acide, d'une base, ou par dilution.**

Très utilisée en biologie, les solutions tampons permettent de cultiver en solution des organismes vivants sensibles aux conditions extérieures, et en particulier au pH.

On définit le **pouvoir tampon t** d'une solution par la relation :

$$t = \frac{dC}{dpH}$$

avec dC la variation de la concentration d'un acide fort ou d'une base forte ajoutée qui a provoqué la variation dpH

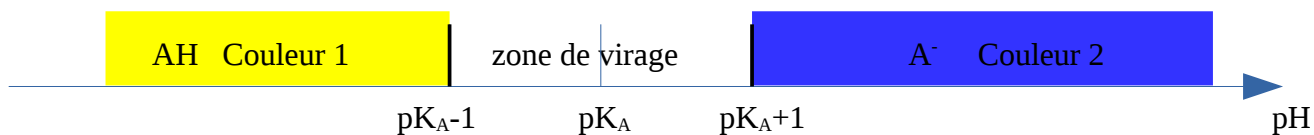
Les solutions tampons qui ont un fort pouvoir tampon sont constituées généralement d'**un acide et de sa base conjuguée présent en quantité égale** : On est alors dans la situation correspondant à la demi-équivalence d'un dosage acide faible par base forte :

- le pH ne dépend pas de la concentration de la solution (car $\text{pH} = \text{p}K_A$)!
- le pH varie très peu avec l'ajout d'un acide fort (ou d'une base forte) (voir graphe $\text{pH} = f(V_B)$)

3.6 Indicateurs colorés

Un indicateur coloré (en acide-base) est en réalité un couple où l'acide et la base n'ont pas la même couleur.

Si AH est de « couleur 1 » et A⁻ de « couleur 2 », alors on a un diagramme de prédominance :



L'utilisation d'indicateur coloré est souvent qualitative : on ajoute quelques gouttes d'une solution d'indicateur coloré au volume V_A de la solution à titrer. Il faut néanmoins avoir à l'esprit que **les quantités de ces espèces chimiques doivent être négligeables**, sous peine d'influer directement sur le pH de la solution.

Le choix de l'indicateur coloré doit permettre un changement de couleur franc lorsque le pH varie brutalement, à l'équivalence du dosage. On choisira donc celui dont le pK_A correspond au pH à l'équivalence.

Exemples d'Indicateurs Colorés :

Indicateur coloré	Couleur forme acide	Couleur forme basique	pK_A
Hélianthine	Rouge	Jaune	3,7
Bleu de bromothymol (B.B.T.)	Jaune	Bleu	6,8
Phénolphtaléine	Incolore	Rose	9,4

PARTIE III Réaction de complexation

1 Les complexes des métaux de transition

1.1 Définitions et compléments

On appelle « **complexe** » un édifice polyatomique constitué d'une entité centrale entourée par des espèces chimiques appelées « **ligands** », liées à l'entité centrale par des liaisons appelées **liaisons de coordination**

- L'entité centrale sera, dans ce chapitre, un **métal de transition** (non chargé ou sous forme de cation).
- L'ensemble des ligands autour du centre métallique est appelé « **sphère de coordination** »
- Les **liaisons de coordination** ne sont pas des liaisons covalentes ordinaires. Elles consistent en la **mise en commun de deux électrons, apportés exclusivement par le ligand**, et non par le métal. Elles sont en règle générales moins fortes que les liaisons covalentes classiques.

1.2 Le centre métallique

Le centre métallique doit être un acide de Lewis, c'est-à-dire qu'il doit posséder une ou des lacunes électroniques sur sa couche de valence. Il est caractérisé par l'existence d'électrons de valence remplissant partiellement la sous-couche « d ». Dans la classification périodique, ce sont les éléments du **bloc d** :

Tableau périodique des éléments montrant le bloc d (métaux de transition) en rouge et le bloc f (lanthanides et actinides) en orange. Le bloc d est entouré d'une bordure rouge et le bloc f d'une bordure orange. Le titre « BLOC « d » » est inscrit en rouge au centre du bloc d.

Legend:

- Éléments alcalins
- Éléments alcalino-terreux
- Éléments de transition
- Lanthanides
- Actinides
- Éléments p
- Non-métaux
- Gaz rares
- Solide
- Liquide
- Gaz
- Artificiel

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1978 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The number of elements 1-10 is 10 and the subgroup numbers are 1-10.

Centre métalliques « classiques » :

Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; ...

Mais aussi Ir, Pd, Pt, etc. particulièrement utilisés en catalyse organo-métallique.

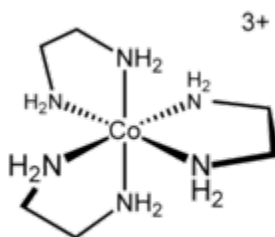
1.3 Les ligands

Les ligands doivent être des bases de Lewis, c'est-à-dire ayant un ou des doublets électroniques sur la couche de valence. Le ligand se lie par un doublet liant ou non liant au centre métallique.

Il existe des :

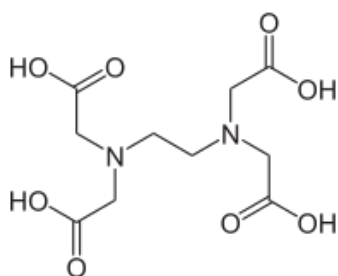
- **ligands monodentates** : Un seul site peut se lier au centre métallique.
Exemple : H_2O , NH_3 , Cl^- , Br^- , etc.
- **ligands ambidentates** : Deux sites distincts peuvent se lier au centre métallique.
Exemple : NO_2 (peut se lier par le N ou par un O) ; SCN (par le S ou par le N) ; SO_2 , etc.
- **ligands chélatant**: plusieurs sites distincts, suffisamment éloignés les uns des autres pour se lier 2 fois en même temps au métal. Ces ligands sont **bidentates**, **tridentates**, **tétradentates**, etc. en fonction du nombre de site.

Exemple : éthylène-diamine : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$:

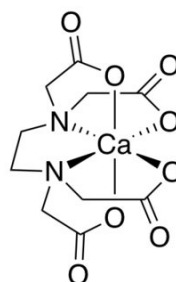


ion Cobalt (III) tri-éthylènediamine

Autre exemple classique : EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique : ligand tétra ou hexadentate :



Formule topologique de l'EDTA



complexe Calcium-EDTA

1.4 Nomenclature

Le nom d'un complexe sera :

« ligands anioniques » « ligands neutres » « centre métallique » (nbre d'oxydation du centre)

exemple : $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$ pentacyanocarbonylferrate (II)

Les ligands anioniques ou organiques prennent la terminaison « -o »

X^-	halogéno	NO_3^-	nitrato
OH^-	hydroxo	SCN^-	thiocyanato
H^-	hydruro	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato (ligand bidentate)
CN^-	cyano	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	Ethanato
O^{2-}	oxo	Etc.	

Les ligands neutres gardent leur nom habituel, sauf :

H_2O	Aquo
NH_3	Ammine (2 m !)
CO	carbonyl
NO	Nitrosyl

Les préfixes des ligands (pour les dénombrer) sont : di, tri, tetra, penta, hexa, ... ou, pour les ligands organiques : bis, tris, tetrakis, ...

Exemple : $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ dichlorotetraamminecobaltate (III)

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ tetrakis(triphénylphosphine)palladium

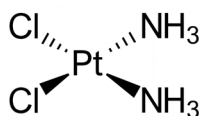
Si le complexe est anionique, on ajoute la terminaison « -ate » au nom du métal, s'il est neutre ou cationique, on n'ajoute rien (mais on indique le degré d'oxydation du métal s'il est non nul)

On n'oublie pas le contre-ion, si le complexe est chargé, et que celui-ci est précisé !

On aura donc, par exemple, le chlorure de dichlorotetraamminecobaltate (III) ; ou encore le pentacyanocarbonylferrate (II) de sodium, etc.

Suivant la géométrie du complexe, d'autres éléments pourront être rajoutés pour apporter les précisions nécessaires.

Ex : *cis*-diamminedichloroplatine (II)

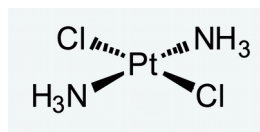


(appelé également cis-platine,

utilisé en chimiothérapie

comme « agent alkylant »)

trans-diamminedichloroplatine (II)



(propriétés anti-cancéreuses médiocres)

1.4 Géométrie des complexes

La géométrie des complexes se déduit en général des règles VSEPR.

Complexe de coordination 4 (4 ligands) : de type AX ₄ :	Le plus souvent tétraédrique. Parfois plan-carré (comme le cis platine)	
Coordination 5	Bipyramide à base triangulaire. Parfois pyramide simple à base carrée	
Coordination 6 (la majorité des complexes)	Octaédrique = Bipyramide à base carrée	
Coordination > 6	Rare...	...

Les complexes peuvent présenter plusieurs isomères :

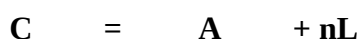
- Des stéréoisomères (cis / trans, mais aussi parfois chiralité avec des ligands chélatants)
- Des isomères de liaisons (avec des ligands ambidentates)
- Des isomères de conformation (Tétraédrique / plan carré, ...)
- ...

2 Les réactions de complexations en milieu aqueux

On va étudier les réactions de formation et de dissociation des complexes, en fonction des paramètres (concentrations, pH...) définissant la solution aqueuse

2.1. Notion de donneur / accepteur de ligand

Dans la partie sur les réactions acido-basiques, on a pu définir un acide comme un donneur de H^+ et une base comme un accepteur de H^+ . Par analogie, les réactions de complexation font intervenir des donneurs et accepteurs de ligands.



C : complexe donneur de ligands

A : accepteur de ligands

L : Ligand

2.2 Réactions de formation et de dissociation des complexes

a. Constantes globales de formation et de dissociation

Soit la réaction de complexation globale suivante :



avec M : le centre métallique. On a

$$K = \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

β_n est appelée constante globale de formation du complexe ML_n

Remarque :

$$\text{En toute rigueur, on a } \beta_n = \frac{a_{(ML_n)}}{a_{(M)}a_{(L)}^n} = \frac{[ML_n]c^{0n}}{[M][L]^n}$$

L'activité de chaque espèce en solution étant $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$, avec cependant $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

La constante de la réaction inverse est la **constante globale de dissociation de ML_n , et se note K_D**

$$K_D = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

Soit maintenant les réactions successives de complexations :



On pourra définir de la même façon des constantes de formation successives, notées K_{fi} , et des constantes de dissociations successives K_{di} :

$$K_{fi} = \frac{1}{K_{di}} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

On établira facilement la relation entre les K_{fi} et β_n :

$$K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot \dots \cdot K_{fn} = \beta_n$$

2.3 Diagrammes de prédominance et de distribution

On pourra raisonner ici par analogie avec les réactions acide base. Au lieu de graduer l'abscisse en pH, on le graduera en pL (L étant la particule échangée en réaction de complexation).

a. Cas d'un complexe unique

Soit K_D la constante de dissociation du complexe :



$$\text{On peut écrire : } K_D = \frac{[M][L]}{[C]} \quad \text{et donc } pL = pK_D + \log \frac{[M]}{[C]}$$

On obtient donc le diagramme de prédominance suivant :

On peut donc établir un diagramme de prédominance gradué en pL :



Si $pL < pK_D$ on est dans le domaine de prédominance de C

Si $pL > pK_D$ on est dans le domaine de prédominance de M

b. Cas des complexes successifs

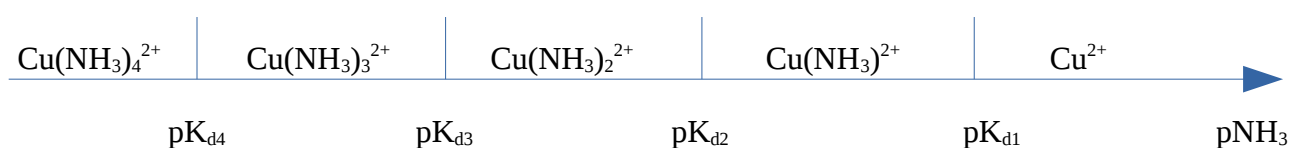
L'étude des complexations successives est la plupart du temps semblable à l'étude des polyacides.

L'équivalent des K_{A_i} seront les constantes de dissociations successives K_{D_i} .

Exemple : diagramme de prédominance des complexes de l'ion cuivre (II) avec l'ammoniac NH_3 :

Complexes	$Cu(NH_3)^{2+}$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
constantes de formation globale β_i	$\text{Log } \beta_1 = 4,13$	$\text{Log } \beta_2 = 7,61$	$\text{Log } \beta_3 = 10,48$	$\text{Log } \beta_4 = 12,59$
Calcul des K_{d_i}	$K_{d1} = 1/ \beta_1 = 10^{-4,13}$	$K_{d2} = \beta_1 / \beta_2 = 10^{-3,48}$	$K_{d2} = \beta_2 / \beta_3 = 10^{-2,87}$	$K_{d2} = \beta_3 / \beta_4 = 10^{-2,11}$

On obtient le diagramme de prédominance suivant :



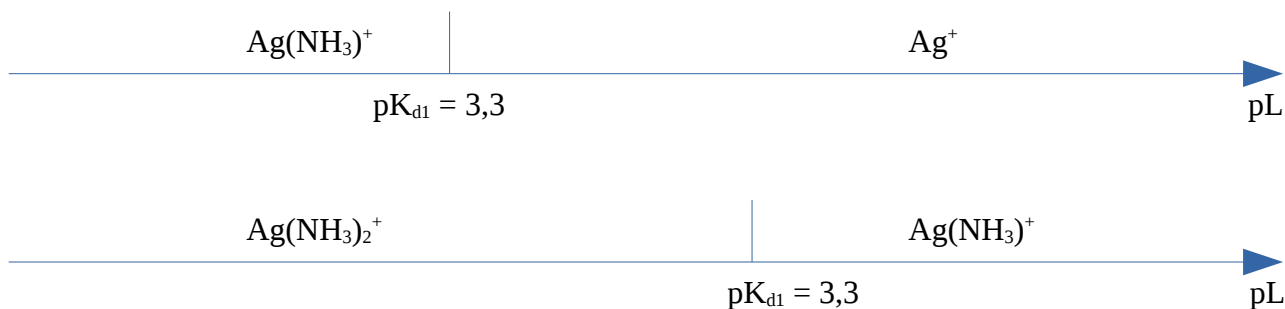
On se rend compte ici que les constantes de dissociations successives K_{d_i} sont très proches : il n'y a aucun domaine de majorité pour les complexes intermédiaires.

Contrairement aux polyacides, il arrive que certains complexes avec un nombre de ligands intermédiaire soient moins stables que des complexes avec plus de ligands.

Exemple : complexes de l'ion argent (I) et l'ammoniac NH_3 : $pK_{d1} = 3,3$ et $pK_{d2} = 3,9$

On aura ainsi : $pNH_3 = pK_{D1} + \log \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)^+]}$ et $pNH_3 = pK_{D2} + \log \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$

Donc des diagrammes de prédominance incompatibles entre eux ! :



Ainsi, les deux domaines de prédominance de $Ag(NH_3)^+$ sont disjoints ! **Ce complexe n'est donc jamais prédominant.**

Pour établir dans ce cas le diagramme de prédominance global de ces complexes, il faut considérer la réaction :



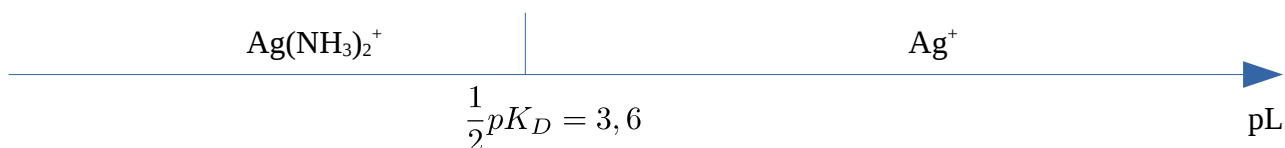
Pour déterminer la valeur limite pour laquelle on change de domaine de prédominance, il faut donc retrouver une équation liant pNH_3 et $\log \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$

on a : $K_D = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$ donc, en passant aux pK_D : $pK_D = 2pNH_3 - \log \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$

C'est-à-dire :

$$pNH_3 = \frac{1}{2}pK_D + \frac{1}{2} \log \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

D'où le diagramme de prédominance final :



2.4 Calculs des concentrations dans des solutions de complexe

Ces calculs utiliseront les même méthodes que pour les solutions acido-basiques.

Attention néanmoins :

- les valeurs de K_{Di} successives sont souvent proches : les hypothèses sur les espèces majoritaires doivent être faites avec beaucoup de précaution.
- Comme nous venons de le voir, certains complexes sont instables
- le pH peut intervenir, dès lors que les ligands présentent des propriétés acidobasiques (cas de l'EDTA, de l'ammoniac NH_3 notamment).
- On peut avoir des concurrences entre formation de complexes, s'il y a par exemple plusieurs métaux en solution. Cette situation est courante lorsqu'on cherche à complexer sélectivement un métal (polluant par exemple) plutôt qu'un autre. Il faudra donc correctement comparer les constantes de réaction
- Certains complexes sont très peu solubles dans l'eau, et précipitent lors de leur formation, avant d'éventuellement se redissoudre pour former un nouveau complexe. Il sera nécessaire de prendre en compte la solubilité des complexes (voir PARTIE IV)

2.5 Titrage complexométrique

Le principe est le même que pour les titrage acido-basique, à savoir qu'on va considérer une réaction de titrage, totale ; une variation brusque de pL lors de l'équivalence, qui pourra être repérée par mesure directe de pL, par un changement de couleur à l'aide d'indicateurs colorés, par conductimétrie.

(Voir PARTIE VI : Dosage et Titrage et PARTIE II paragraphe 3.4)

PARTIE IV Réactions de précipitation

1 Généralités et définitions

Nous avons pour l'instant toujours considéré des réactions en phase homogène. Ici, on va considérer des réactions de formation ou de dissolution de solides, c'est-à-dire des réactions hétérogènes.

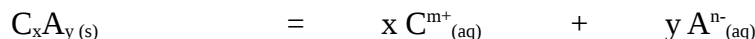
Prenons comme exemple une solution de chlorure d'argent AgCl. Ce composé ionique est très peu soluble dans l'eau. On aura l'équilibre suivant :



Cette équation admet une constante d'équilibre, appelée **produit de solubilité, notée K_s** :

$$K_s = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{avec } c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } a_{\text{AgCl}} = 1 \text{ car } c \text{ est un solide}$$

De façon plus générale, pour un composé ionique de type C_xA_y qui admet une équation de précipitation :



$$K_s = [\text{C}^{m+}]^x [\text{A}^{n-}]^y$$

les K_s sont donnés à 25°C. Pour le chlorure d'argent : K_{s(AgCl)} = 10⁻¹⁰

La **solubilité, notée s**, d'une espèce chimique en solution, est le nombre de mole de cette espèce que l'on peut dissoudre dans 1 L de solvant (parfois, s est donnée en g.L⁻¹)

2 Condition de précipitation ; diagramme d'existence du précipité

a. condition de précipitation

Soit Q_r le quotient de réaction, défini par $Q_r = [\text{C}^{m+}]^x [\text{A}^{n-}]^y$

On a Q_r = K_s uniquement si l'équilibre est vérifié, c'est-à-dire que les ions C^{m+} et Aⁿ⁻ ont été introduits en quantité suffisantes pour que le précipité se forme. Si ce n'est pas le cas, le précipité n'existe pas : le composé ionique est entièrement dissout.

Ainsi, lors de l'introduction des différentes espèces en solution : , si le calcul des quantités introduites fait apparaître :

- $Q_r < K_s$: le précipité ne se forme pas (ou il se dissout totalement)
- $Q_r \geq K_s$: le précipité se forme (ou ne se dissout pas totalement)

b. Diagramme d'existence d'un précipité

Prenons l'exemple d'un précipité de type

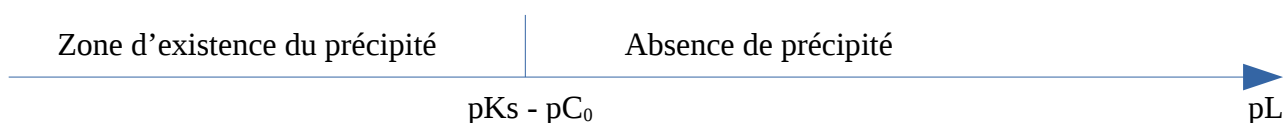


Si la concentration $[M^+] = C_0$:

$$Q_r = C_0 \times [L^-]$$

On a précipitation si $Q_r > K_s$, $[L^-] > \frac{K_s}{C_0}$ ou encore : $pL < pK_s - pC_0$

On a donc le **diagramme d'existence** (et non de prédominance) suivant :



c cas des complexes insolubles

Il arrive fréquemment, lorsqu'on étudie des complexes successifs, qu'un d'entre eux soit peu soluble en milieu aqueux. Dans ce cas, on pourra étudier des diagrammes d'existence et de prédominance, dans lesquels feront apparaître des domaines d'existence du précipité et des domaines de prédominance des autres complexes.

Exemple : complexes successifs d'hydroxyde de plomb (II)

On considère les espèces chimiques suivantes : Pb^{2+} , $Pb(OH)_{2(s)}$, et $Pb(OH)_3^-$

à 25°C : - $K_s (Pb(OH)_2) = 10^{-16,1}$

- constante globale de dissociation : $K_d (Pb(OH)_3^-) = 10^{-13,8}$

Déterminer le diagramme d'existence et prédominance de ces espèces, en fonction de pOH, pour une concentration initiale en Pb^{2+} $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Détermination de la quantité minimale de OH^- pour que le précipité existe :

On doit avoir $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-16,1}$ avec $[\text{Pb}^{2+}] = c_0$

$$\text{Donc } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} = 10^{-7,5} \text{ soit } \mathbf{pOH = 7,5}$$

2. Quand on continue à ajouter des ions OH^- , on forme $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$: le précipité se redissout.

Détermination de la quantité minimale de OH^- pour que le précipité soit entièrement dissout :

C'est le cas si tout le plomb (II) est présent sous forme $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

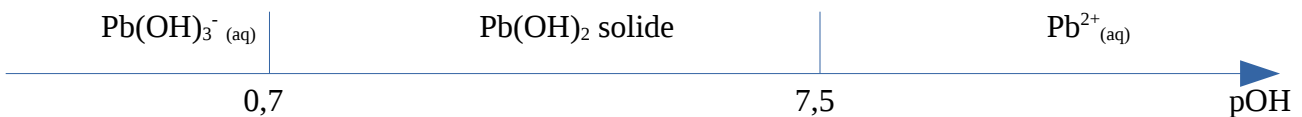


Déterminons sa constante d'équilibre

$$K = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{c_0}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_s}{K_d} = 10^{-2,3}$$

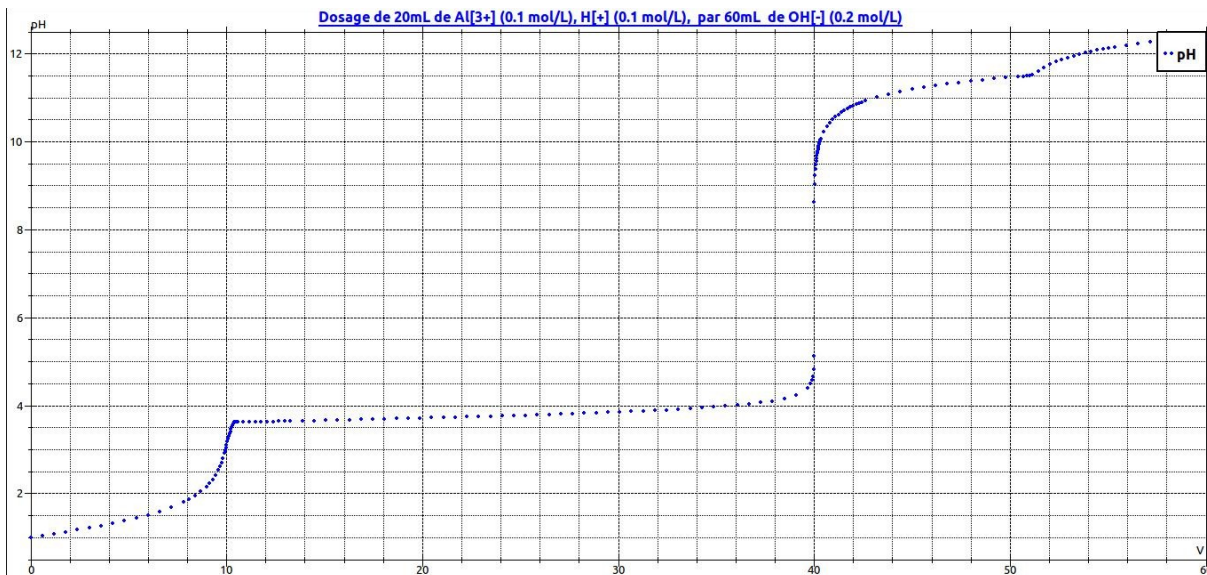
$$\text{Donc } [\text{OH}^-] = \frac{K_d \cdot c_0}{K_s} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-0,7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \mathbf{pOH = 0,7}$$

D'où le diagramme suivant :



3 Titrage avec précipitation

L'allure d'un titrage complexométrique ou acido-basique où une espèce intermédiaire est un précipité fait apparaître des points anguleux, où le précipité apparaît. Exemple de titrage d'une solution de Al^{3+} ($C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) en présence d'acide ($\text{H}_3\text{O}^+ = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de soude.



- $V < 10 \text{ mL}$: titrage de H^+ par OH^- .
- $10 \text{ mL} < V < 40 \text{ mL}$: titrage de Al^{3+} par la réaction : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$
Le point anguleux à $V = 10 \text{ mL}$ s'explique par la formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ dès l'équivalence du dosage des H^+ par OH^- (le K_s étant très faible, l'équilibre est atteint dès des concentrations de OH^- très très faible)
- $40 \text{ mL} < V < 50 \text{ mL}$: consommation du précipité par formation de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Le pH varie peu, car les OH^- sont consommés par la réaction : $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$.
 À l'équivalence, le pH varie subitement, car il n'y a plus de précipité, d'où **le second point anguleux**
- $V > 50 \text{ mL}$: fin du titrage, les ions OH^- s'accumulent dans la solution.

PARTIE V Oxydoréduction

Cette fois, les particules d'échanges dans ce type de réaction ne sont rien d'autres que des électrons.

Les réactions d'oxydoréduction sont omniprésentes, tant dans la nature qu'en laboratoire. La photosynthèse, la respiration, la combustion, la fermentation, et tant d'autres réactions font partie de ce type de réaction chimique.

1 Réaction d'oxydoréduction ; couples redox et degrés d'oxydation

Réaction d'oxydoréduction : correspond à un transfert d'un ou plusieurs électrons entre deux E.C.

1.1 Définitions (rappel)

Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter un ou des électrons. (= accepteur d'électron)

Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de donner un ou des électrons (= donneur d'électron)

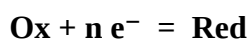
Une réaction d'**oxydation** est une réaction au cours de laquelle un oxydant va capter des électrons d'une autre espèce chimique.

Une réaction de **réduction** est une réaction au cours de laquelle un réducteur va céder des électrons à une autre espèce chimique.

Lorsqu'un oxydant (respectivement un réducteur) capte des électrons (resp. perd des électrons), il se transforme en son réducteur conjugué (resp. oxydant conjugué).

On a donc des **couples d'oxydant / réducteur** conjugués (notés Ox / Red), ou appelés couple redox.

Le passage de l'un à l'autre est symbolisé par une demi-équation redox



Cette demi équation est uniquement formelle : les électrons n'étant pas stable isolés dans les solutions considérées.

Remarque : le seul contre-exemple courant correspond aux électrons solvatés dans des solutions d'ammoniac liquide (est utilisée en chimie organique dans la « Réduction de Birch »). Il ne sera pas traité dans ce cours.

Exemples de couples à connaître :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ion dichromate)/ Cr^{3+} (ion chrome (III))
HClO (acide hypochlorique)/ Cl^- (ion chlorure)	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (ion tétrathionate) / $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ion thiosulfate)
MnO_4^- (ion permanganate) / Mn^{2+}	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
I_2/I^-	Cl_2/Cl^-
Na^+/Na	M^{n+}/M (M = Métal)

1.2 Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction, ou redox met en jeu deux couples redox (Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2)

On a schématiquement $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$

Remarque : on constate que les électrons n'interviennent pas directement dans l'équation redox. Le transfert s'effectue depuis Red_2 à Ox_1 , conduisant à la formation de Ox_2 et Red_1

L'équation bilan se déduit de la combinaison linéaire des demi-équations de chaque couple (voir la méthode détaillée au paragraphe 1.4)

1.3 Degré (ou nombre) d'oxydation

Le nombre d'oxydation (n.o.) est défini pour chaque atome d'une espèce chimique, moléculaire, ionique, ou monoatomique. Il se note en chiffre romain.

Il s'agit de **la charge électrique, réelle ou fictive de l'atome considéré.**

Dans le cas d'un composé moléculaire : il s'agit de la charge de l'atome si **les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome lié le plus électronégatif**

Règles de détermination des nombres d'oxydation dans une espèce chimique (E.C.)

- La somme des n.o. de tous les éléments qui constituent l'E.C. considéré est égal à la charge totale de l'E.C.

- On attribue les électrons à l'élément lié le + électronégatif, et pour chacune des liaisons. (il peut alors être nécessaire de connaître la structure de Lewis de l'E.C.)

Méthode simplifiée :

Dans la plupart des cas, les nombres d'oxydation des oxygènes et des hydrogènes sont : Oxygène

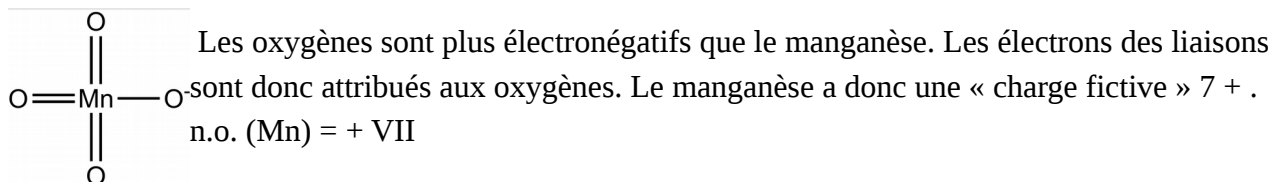
O : n.o. = - II Hydrogène H : n.o. = + I

Quelques exceptions à cette règle :

- Hydrures (où intervient l'ion H^- : l'hydrogène a un n.o. de - I)
- Les composés comportant des liaisons entre deux atomes d'oxygène (O_2 , peroxydes comme H_2O_2 , peracides, ...)

Exemple : n.o. (Mn) dans l'ion permanganate MnO_4^- :

- Détermination à l'aide de la structure de Lewis :



- Détermination simplifiée :

Chaque O a pour n.o. -II, donc $n.o.(Mn) + 4(-II) = -I$ d'où $n.o. (Mn) = + VII$

Remarque : Au cours d'une réaction redox, le n.o. d'au moins un des éléments de l'oxydant diminue, et le n.o. d'au moins un des éléments du réducteur augmente.

1.4 Détermination des équations des réactions redox

Pour déterminer la stœchiométrie des équations redox, on passe par la détermination des demi-équations, que l'on combine ensuite pour obtenir l'équation complète.

a. Détermination des demi-équations redox

Méthode 1 :

On se place en solution aqueuse, en milieu acide ou basique

Milieu aqueux acide :

Étapes

1. On équilibre les éléments autre que H et O

Exemple Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



2. On équilibre les O en ajoutant des H_2O



3. On équilibre les H en ajoutant des H^+



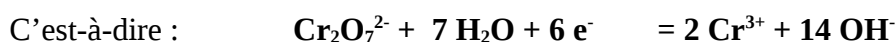
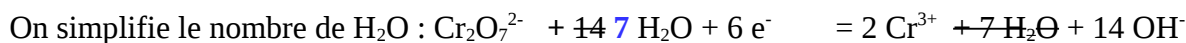
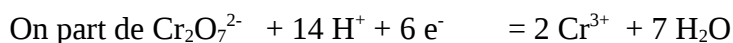
4. On équilibre les charges en ajoutant des électrons



Milieu basique : Idem, mais on équilibre en même temps les O et les H en ajoutant des OH^- et des H_2O .

(ou on modifie directement la demi-équation en milieu acide en remplaçant les H^+ par autant de H_2O , et en introduisant autant de OH^- de l'autre côté de la demi-équation)

Exemple : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ en milieu basique :



Méthode 2 : avec les n.o.

Le nombre d'électrons échangés est égal à l'écart des n.o. entre l'oxydant et le réducteur.

Si on connaît les n.o., on peut directement écrire la demi équation avec le bon nombre d'électrons. Ne reste plus qu'à équilibrer les éléments chimiques comme précédemment.

Étapes

1. On détermine l'écart des n.o. entre l'ox et le red. Cela nous donne le nombre d'e⁻ à ajouter
2. On équilibre les éléments chimique autre que O et H
3. On équilibre les O en ajoutant des H₂O
4. On équilibre les H en ajoutant des H⁺

Exemple Couple MnO₄⁻/Mn²⁺



Pas de changement.



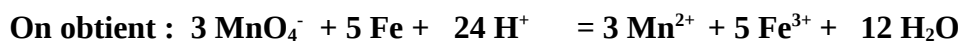
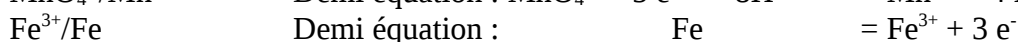
b. Obtention de l'équation redox complète.



Il s'agit de combiner les deux demi-équations redox des couples concernés en les multipliant éventuellement par des coefficients permettant d'éliminer les électrons de l'équation finale.

Exemple : oxydation du Fer Fe (0) en ion Fe³⁺ par le permanganate en milieu acide-base

Couples concernés :



c. Constante d'équilibre

Elle sera du type :
$$K = \frac{[\text{Red}_1]^\alpha [\text{Ox}_2]^\beta}{[\text{Ox}_1]^\alpha [\text{Red}_2]^\beta}$$

(il ne faut évidemment pas oublier les [H⁺] ou [OH⁻] dans cette constante)

2 Les piles

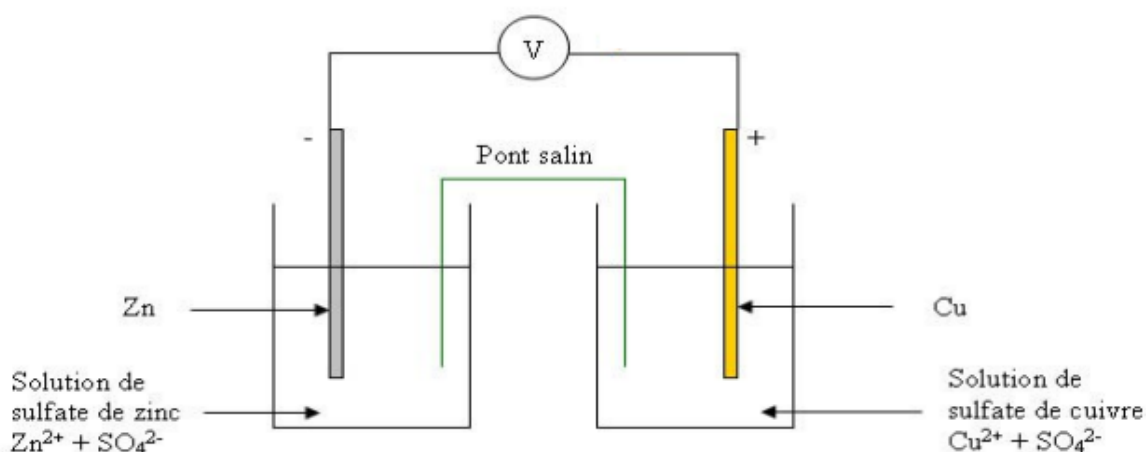
Les piles sont des dispositifs électrochimiques susceptibles de fournir de l'énergie électrique. La première pile a été conçue par Alessandro Volta, en 1800, et était constituée d'un empilement de rondelles de zinc et de cuivre séparée par un morceau de tissu imprégné de saumure.

Remarque : Dans le langage courant,

- Une pile ne se recharge pas
- Un **accumulateur** se recharge

2.1 Constitution

Exemple : Pile Daniell :



Une pile est constituée de deux compartiments, séparés physiquement. Chaque compartiment, appelé 1/2 piles, contient les 2 membres d'un même couple Redox.

(Demi-pile de gauche : couple Zn^{2+}/Zn Demi pile de droite : couple Cu^{2+}/Cu)

La séparation physique permet d'éviter la réaction d'oxydoréduction directe entre le Zn et les Cu^{2+} :

Par contre, comme les quantités des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} en solution vont varier au cours de l'utilisation de la pile, il existe un **pont salin** (gel contenant des ions inertes) pour assurer **électroneutralité des solutions des deux compartiments**.

Dans chacune des 1/2 piles se trouve **une électrode : conducteur solide qui plonge dans la solution, qui permet la circulation des électrons dans le circuit électrique.**

Dans la 1/2 pile où a lieu une **oxydation** : l'électrode est appelée **anode**

Dans la 1/2 piles où a lieu la **réduction** : l'électrode est appelée **cathode**

Écriture symbolique d'une pile :

(Anode) – **Métal de l'anode | solut° de l'anode || solut° de la cathode | Métal de la cathode + (Cathode)**

Trait vertical « | » : changement de phase

Double trait « || » : changement de compartiment

Pour la pile Daniell : $- \text{Zn} | \text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} || \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} | \text{Cu} +$

2.2 Réactions aux électrodes. Équation de la réaction globale

Soit : - le couple $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ dans le compartiment où a lieu l'oxydation (compartiment 1)

- $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ dans le compartiment où a lieu la réduction (compartiment 2)

Lorsque la pile est en fonctionnement (les électrodes sont liées par un circuit fermé) :

Le compartiment 1 est le siège de la 1/2 réaction : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n e^-$

Les n électrons sont « évacués » par l'anode dans le circuit, vers le compartiment 2, siège de la 1/2 réaction : $\text{Ox}_2 + m e^- \rightarrow \text{Red}_2$

Le bilan global du fonctionnement de la pile correspond à l'équation de la réaction redox entre Red_1 et Ox_2 :

$$\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$$

(pour la détermination de ces équations, voir le paragraphe 1.4)

2.3 f.e.m. de la pile et potentiels d'électrodes

a. Mesure de la f.e.m. et des potentiels redox

Au borne de la pile, la tension est $U = E - r \cdot i$

E est appelée **force électromotrice de la pile**. C'est ce qui est mesurée par un voltmètre directement branché sur les électrodes (r est considérée comme infinie)

$$E = E_{\text{cath}} - E_{\text{anode}}$$

E_{cathode} et E_{anode} sont les potentiels de chaque électrode. Il ne sont pas mesurables de façon indépendantes.

Pour déterminer le potentiel d'une électrode, il a été nécessaire d'**introduire une électrode de référence : l'électrode standard à hydrogène (ESH)**.

L'électrode standard à hydrogène fait intervenir le **couple H^+ / H_2** . L'électrode (très difficile à réaliser en pratique) est constituée de platine, au contact d'une solution contenant des ions H^+ (avec $a(\text{H}^+) = 1$ (on considère $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. **Par convention son potentiel est pris égal à 0,00V quelle que soit la température.** (À noter que l'électrode standard à hydrogène n'existe pas en pratique dans un laboratoire, on utilise alors d'autres électrodes de référence) :

Schéma de la demi pile de l'ESH : **$\text{Pt} \mid \text{H}_2, 1 \text{ bar} \mid \text{H}^+, 1 \text{ mol.L}^{-1} \parallel$**

Remarque :

On confond très souvent les termes « électrodes » et « demi-pile ». L'ESH désigne la demi-pile ci-dessus, et non seulement le fil de platine qui trempe dedans !

Le potentiel d'électrode se confond avec le potentiel redox de la solution de la demi-pile considérée.

b. Formule de Nernst

Expérimentalement, E dépend : du couple redox, de la température, des concentrations.

Relation de Nernst (démontrable « aisément » à l'aide de la thermochimie):

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta}\right)$$

Avec :

R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

n : nombre d'électrons en jeu dans la 1/2 équation

T en Kelvin

F = 96500 C Faraday (= 1 mole d'électrons)

$E_{Ox/Red}^0$ **Potentiel standard du couple Ox/Red (obtenue quand les activités des ox et red sont = 1 (dans leur état standard). Ne dépend que de T.**

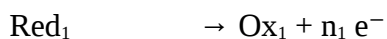
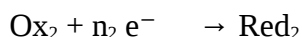
Si T = 298 K, et en utilisant les LOG et pas LN, on obtient :

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta}\right)$$

Attention : si il y a des H⁺ ou des OH⁻ dans la demi équation : il faut en tenir compte dans la formule de Nernst.

c. Lien entre les potentiels et la constante d'équilibre

Soit une pile constituée avec les deux couples suivant :



On obtient l'équation globale : $n_1 Ox_2 + n_2 Red_1 \rightarrow n_1 Red_2 + n_2 Ox_1$

La f.e.m de la pile est : $E = E_{cath} - E_{anode} = E_2 - E_1$

On peut déterminer E₂ et E₁ avec les lois de Nernst

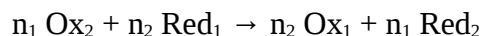
$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln\left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}\right) \quad \text{Et} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln\left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}\right)$$

$$\text{Donc } E = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln\left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}\right) - \frac{RT}{n_1 F} \ln\left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}\right)$$

C'est-à-dire

$$E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln\left(\frac{a_{Ox_2}^{n_1} a_{Red_1}^{n_2}}{a_{Red_2}^{n_1} a_{Ox_1}^{n_2}}\right)$$

On retrouve le quotient de réaction Q de l'équation redox :



$$Q = \frac{a_{Ox_2}^{n_1} a_{Red_1}^{n_2}}{a_{Red_2}^{n_1} a_{Ox_1}^{n_2}}$$

En posant $E^0 = E_2^0 - E_1^0$, on obtient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln\left(\frac{1}{Q}\right) \quad \text{C'est à dire :} \quad E = E^0 - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q$$

Remarques :

- Si $Q = 1$ (pile dans l'état standard, où toutes les activités sont égales à 1) : $E = E^0$
- Si on connaît E et E^0 , on a accès à Q , donc aux concentrations

Lorsque la pile débite, les concentrations de Red_2 et de Ox_1 augmentent et celles de Red_1 et de Ox_2 diminuent. Donc **Q augmente, donc E diminue**.

Lorsque la pile est morte : $E = 0$

on a alors :

$$E^0 = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q_e$$

autrement dit, avec $Q_e = K$ (constante d'équilibre), et en log décimal :

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

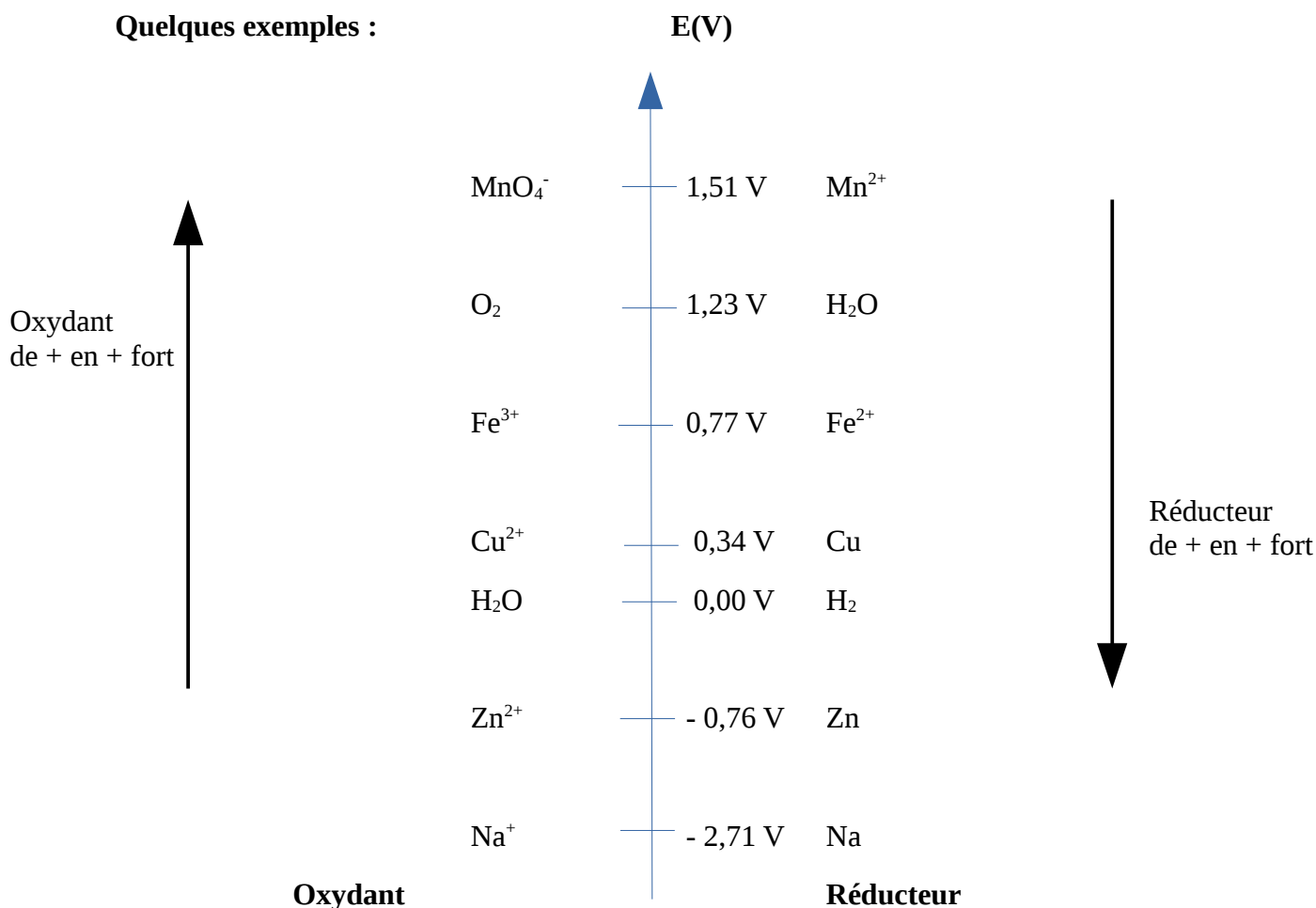
Formule générale, valable quelque soit la réaction redox (pas uniquement pour les piles!)

d. L'échelle des potentiels standards

On déduit de ce qui précède :

- Plus le E° d'un couple redox est bas, plus le réducteur est fort (et moins l'oxydant est fort)
- Plus le E° est élevé, plus l'oxydant est fort (et moins le réducteur est fort)

Quelques exemples :



Pour prévoir la réaction possible d'un couple avec un autre (soit une réaction redox de constante d'équilibre $K > 1$), on peut dire que **c'est l'oxydant du couple au plus fort E° qui réagit avec le réducteur du couple au plus petit E°** (équivalent à la « règle du gamma »).

2.4 Les différents types d'électrodes

- **Electrode métallique** (ou 1ere espèce) : constituée d'un métal plongeant dans une solution contenant un cation de celui-ci. Le métal qui constitue l'électrode fait partie du couple redox du compartiment.

Exemple : Cu qui plonge dans une solution de Cu^{2+} (Couple Cu^{2+}/Cu)

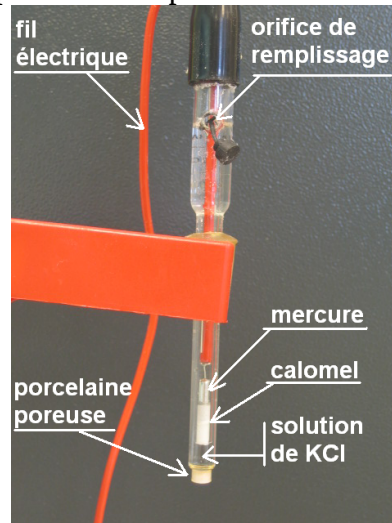
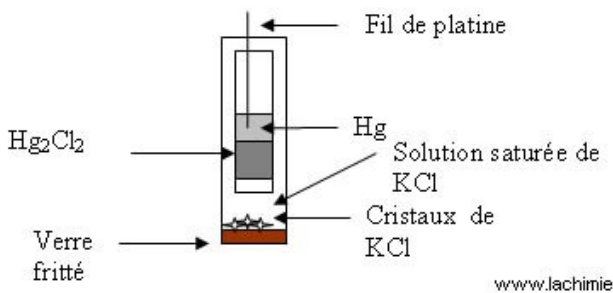
- **Electrode de deuxième espèce :**

le métal est en contact avec un précipité contenant des ions de ce métal, et dans une solution contenant des contre ions.

Exemple : Electrode au chlorure d'argent : $\text{Ag(s)} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-(\text{aq}), c$

Autre exemple : **Electrode au calomel saturée (ECS) (A connaître!)**

Cette électrode est une des électrodes de référence les plus utilisées pour mesurer des potentiels



L'équation de la 1/2 réaction est : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

on a : $a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1$ (solide seul dans sa phase) et $a(\text{Hg}) = 1$ (liquide seul dans sa phase)

$a(\text{Cl}^-)$ est constante et est fixée par la solubilité de KCl (utilisation d'une solution saturée)

E_{ECS} ne dépend donc que de E° , T :

Pour $T = 298\text{K}$: $E_{\text{ECS}} = \mathbf{0,246 \text{ V}}$

- Electrode redox :

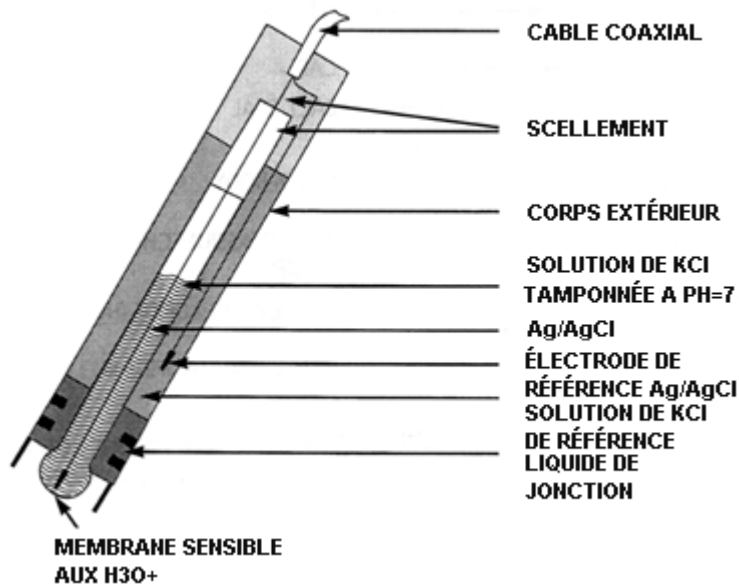
Constituée d'un conducteur inerte (Platine, graphite, ...) qui plonge dans une solution qui contient les 2 espèces chimiques du couples.

Exemple : $Pt | Fe^{3+} c, Fe^{2+} c'$

- Autre électrode : électrode de verre (mesure du pH)

Il s'agit en réalité d'une électrode « combinée », constituée d'une électrode de référence (Electrode de 2^e espèce Ag/AgCl) et d'une électrode constituée d'une solution saline interne, séparée de la solution étudiée par une membrane de verre de 0,1 mm d'épaisseur.

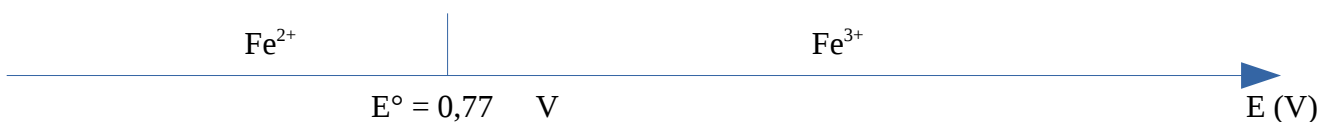
En cas de différence de concentration en ion H^+ de part et d'autre de la membrane, un potentiel de membrane apparaît. La mesure de $U = E_{\text{membrane}} - E_{\text{réf}}$ est une fonction affine du pH



3 Domaines de prédominance

De la même façon que pour les acides/bases, les complexes, on va pouvoir établir des domaines de prédominances, en graduant l'axe cette fois en potentiel de solution

Exemple de Fe^{3+}/ Fe^{2+} $E^{\circ} = 0,77$ V



Remarque : l'espèce réductrice est à gauche (potentiels plus faibles) ; l'espèce oxydante est à droite.

Cas plus complexe : Il est parfois nécessaire de préciser une convention : celle d'une concentration donnée à la frontière.

Par exemple : $I_2 / I^- : E^\circ = 0,62 \text{ V}$

Convention de 1^{er} type : Les deux espèces à la frontière ont la même concentration, égale à une concentration de référence (arbitraire, et donnée dans les énoncés).

Exemple : $[I^-] = [I_2] = c_{ref} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La formule de Nernst s'écrit : $E = E_{I_2/I^-}^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right)$

Donc, à la frontière, $E = 0,62 + 0,03 \log\left(\frac{1}{1 \cdot 10^{-2}}\right) = 0,68 \text{ V}$

Convention de 2^e type : La concentration de référence correspond à la concentration totale en l'élément considéré. À la frontière, on a équi-répartition de l'élément dans les deux nombres d'oxydation.

Exemple : $c_{ref} = [I^-]_{tot} = [I^-] + 2 [I_2] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[I^-] = 2 [I_2]$
(il y a autant de "I" au degré d'oxydation -I qu'au degré d'oxydation 0)

Donc à la frontière $[I^-] = \frac{c_{ref}}{2}$ et $[I_2] = \frac{c_{ref}}{4}$

L'application de la formule de Nernst nous donne, à la frontière $E = 0,68 \text{ V}$

(Quelque soit la convention, la valeur des E frontière reste très voisine, voire identique...)

Pour beaucoup de couples redox, dont les espèces ont des propriétés acidobasiques, les potentiels à la frontière dépendent également du pH. On passe alors à des diagrammes 2D : les « diagrammes potentiel-pH » (diagramme E-pH). De la même façon, on peut avoir des diagrammes E-pL lorsque les potentiels dépendent de la concentration des ligands.

4 Diagrammes E – pH et E – pL

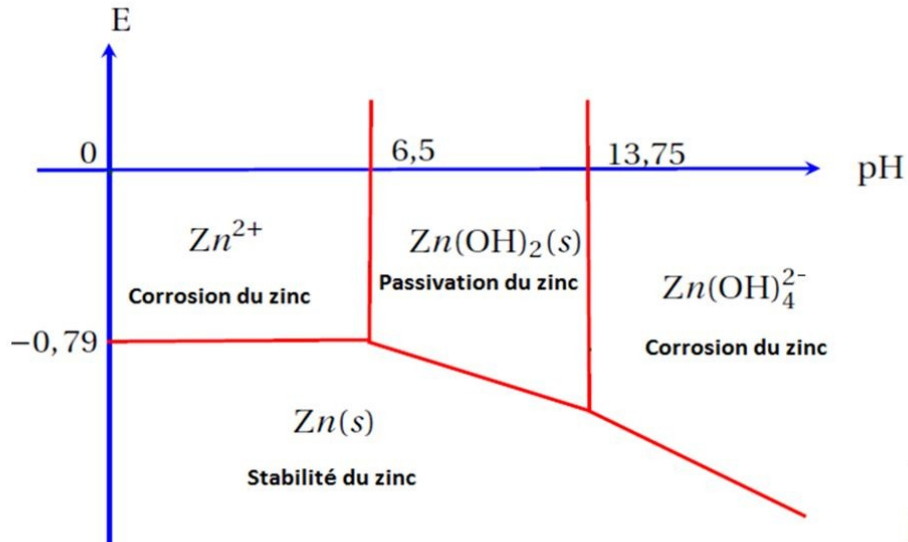
Il s'agit d'un diagramme avec E (V) en ordonnée et le pH (ou pL) en abscisse. Il fait apparaître les domaines de prédominance d'un couple, ou d'une série de couple concernant le même élément.

Exemple :

Diagramme E-pH du zinc :

Les espèces considérées sont Zn, Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_4^{2-}$

La convention adoptée : la concentration de référence $c_{ref} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



Commentaires : il existe 4 domaines distincts

- Potentiels faibles : Zn métallique : zone de stabilité du métallique
- pH acide : Zn^{2+} prédomine : zone de corrosion du zinc
- $6,5 < \text{pH} < 13,75$: $Zn(OH)_2$ existe : le métal zinc est recouvert se recouvre d'une couche de $Zn(OH)_2$ protectrice : passivation du zinc
- $\text{pH} > 13,75$: Corrosion par la formation du complexe soluble $Zn(OH)_4^{2-}$

4.1 Construction des diagrammes E-pH et E-pL

4.2 Exploitation des diagrammes