

Chapitre 7

Transformations chimiques en solution

Pour illustrer l'importance de la chimie des solutions, prenons trois exemples dans des domaines très différents :

- la régulation du pH du sang est d'une importance capitale : une variation de 0,1 unité de sa valeur suffit à entraîner soit une acidose, soit une alcalose métabolique conduisant à de graves désordres biologiques ;
- le traitement des effluents radioactifs nécessite la mise en œuvre de toutes les techniques de complexation, de précipitation, d'échanges d'ions et d'oxydoréduction de manière à traiter de très grands volumes de phases aqueuses contaminées et éliminer totalement des quantités parfois très faibles de radio-éléments très dangereux pour l'homme et son environnement ;
- l'oxydoréduction est à la base du fonctionnement des piles et accumulateurs et de tous les procédés de préparation hydrométallurgique des métaux.

Le rôle du chimiste, confronté à de tels enjeux, est de trouver les meilleurs compromis tout en prenant en compte les principes de la « chimie verte ». Au cours de cette recherche, une phase de modélisation est nécessaire, passant par la recherche des équations de réaction – souvent très nombreuses car les phénomènes sont très complexes notamment lorsque les systèmes sont polyphasés. Les techniques de l'algèbre linéaire peuvent alors être mises en œuvre et précèdent souvent des études par simulation informatique poussée, avant le passage à l'expérimentation.

Bien évidemment, compte tenu de la faible performance des outils de calcul dont nous disposons, nous nous limitons ici à l'étude simplifiée de quelques phénomènes modèle. En particulier, l'évolution des systèmes étudiés est souvent schématisée par une seule réaction chimique, de sorte que la résolution numérique du problème soit possible sans l'usage de l'outil informatique. La recherche de la « réaction prépondérante » est alors l'objet essentiel de l'étude.

Cette étude sera prolongée par une analyse des méthodes de dosage en solution aqueuse : dosages par étalonnage et titrages par transformation chimique, directe ou indirecte. Ces points seront essentiellement étudiés sur des cas concrets en séances de travaux pratiques.

Dans les situations délicates, un logiciel de simulation peut être utilisé. Ce qu'il y a de mieux actuellement est Dozzaqueux, écrit par notre collègue Jean-Marie BIAN SAN. Libre et gratuit, fonctionnant sous tous les systèmes d'exploitation (Win, Linux, OS-X), il est téléchargeable avec son mode d'emploi sur le site de notre collègue à l'adresse :

<http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

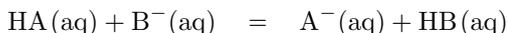
Sommaire

7.1	Préliminaires	1
7.2	Réactions acidobasiques	2
7.2.1	Couple acidobasique	2
7.2.2	Force des acides et des bases	2
7.2.3	Constante thermodynamique d'une réaction acidobasique	3
7.3	Méthode de la réaction prépondérante	3
7.3.1	Premier exemple	4
7.3.2	Systèmes comportant des polyacides ou des polybases	7
7.3.3	Cas délicat : la solution d'hydrogénosulfure de sodium	9
7.4	Réactions de complexation	11
7.4.1	Principes	11
7.4.2	Premier cas : complexes cyanés de l'ion mercurique	12
7.4.3	Deuxième cas : compétition entre deux cations	15
7.5	Formation ou dissolution d'espèces peu solubles	17
7.5.1	Préliminaires	17
7.5.2	Formation ou dissolution de complexes insolubles	18
7.5.3	Étude d'un exemple : la méthode de MOHR	19
7.6	Transformations mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction	21
7.6.1	Préliminaires	21
7.6.2	Étude d'un exemple	24
7.7	Systèmes complexes	25
7.7.1	Dissolution du sulfure de manganèse en milieu acide	26
7.7.2	Titration d'une solution d'ions cuivre(II) par une solution d'ions hydrogénosulfure	27

7.1 Préliminaires

Dans le cours de première année, différents types limites de transformation chimique en solution aqueuse ont été présentés :

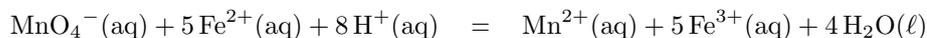
- réaction acidobasique : dans le formalisme de BRONSTED, celle-ci se modélise par l'échange d'un proton H^+ entre un acide HA et une base, par exemple B^- selon l'équation :



- réaction d'oxydoréduction : celle-ci se modélise dans les cas les plus simples par un échange d'électrons entre un réducteur (donneur) et un oxydant (accepteur), comme dans la réaction d'oxydation des ions fer(II) par les ions argent(I), d'équation schématique :



Très souvent, la transformation est plus complexe et met en jeu à la fois des échanges de protons et d'électrons, comme dans le cas de la réduction des ions permanganate par les ions fer(II) en milieu acide non complexant (en solution dans de l'acide perchlorique concentré, par exemple). L'équation de la réaction s'écrit, dans ce cas (avant l'équivalence, si l'on place la solution d'ions permanganate dans la burette et celle d'ions fer(II) dans le récipient de titrage) :



- réaction de complexation : celle-ci se modélise dans un premier temps par l'équation simplifiée de formation du complexe noté ML_p à partir d'un cation noté M (la charge n'est pas apparente) et d'un ligand L (qui peut être neutre ou chargé, le plus souvent négativement) :



Le complexe peut être soluble (c'est toujours le cas s'il est chargé) ou non. Dans ce dernier cas, on parle plutôt de réaction de précipitation.

L'équation précédente est souvent très schématique car le cation M n'est jamais réellement présent sous la forme indiquée : il existe la plupart du temps en solution sous forme d'un aquocomplexe $M(OH_2)_q$, plus ou moins déprotoné. La réaction de formation du complexe ML_p est donc plutôt une réaction d'échange de ligand autour du cation central M.

Dans le cas particulier, très simple, où la transformation se modélise par une seule réaction chimique, caractérisée par l'échange d'un seul type de particule entre un donneur et un accepteur :

- échange de proton(s) entre un acide et une base ;
- échange d'électron(s) entre un réducteur et un oxydant ;
- échange de ligand(s) entre un cation et un complexe d'un autre élément ;
- échange de cation(s) entre un complexe et un ou plusieurs ligands ;

nous voyons apparaître un point commun : deux couples donneur / accepteur d'une particule s'échangent cette particule selon une réaction chimique unique. Il est donc envisageable de traiter de manière unitaire ce type de transformation, dans un formalisme unique.

Bien évidemment, seules des situations très simples (ou très simplifiées !) peuvent s'envisager dans ce modèle. Néanmoins, l'un de nos objectifs, en chimie des solutions, est de rechercher – comme nous l'avons vu dans de nombreux exemples en première année (ou dans le cycle terminal du lycée) – la réaction chimique unique décrivant au mieux le comportement des **espèces dites prépondérantes** dans le système (la **réaction prépondérante**, ou encore **l'équilibre de contrôle**, selon la situation étudiée). Celle-ci nous permet de déterminer très facilement les valeurs de leurs quantités de matière dans un état le plus voisin possible de l'état final puis d'estimer avec une précision raisonnable, compte de la modélisation effectuée, les valeurs de celles des espèces nettement plus minoritaires.

Il reste alors à contrôler la cohérence interne du raisonnement (et non pas à effectuer la tristement célèbre « vérification des hypothèses », magnifique syllogisme !) pour s'assurer, non de l'exactitude d'icelui, mais de l'absence de contradiction entre résultats et hypothèses initiales.

Par souci de simplicité, nous présentons le modèle du raisonnement sur l'exemple des réactions acidobasiques. Il est ensuite développé sur celui des réactions d'oxydoréduction puis de complexation. Pour les réactions mettant en jeu la formation de solides, de gaz ou de liquides purs, un traitement particulier doit être effectué du fait de la valeur particulière de leur activité (égale à un donc indépendante de la quantité de matière du constituant).

‡ Plus précisément, d'hydron, tenant compte de la composition isotopique de l'élément hydrogène.

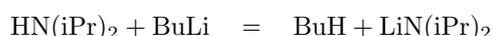
7.2 Réactions acidobasiques

7.2.1 Couple acidobasique

Nous nous limitons dans tout ce qui suit, sauf avis contraire, à des couples constitués de monoacides ou de polyacides (acide phosphorique H_3PO_4 , acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, etc), délivrant leurs protons de manière séquentielle. L'étude de diacides délivrant simultanément leurs protons, comme l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solution aqueuse (pourtant dépourvu de ces protons !), est plus délicate et sera menée en séance de travaux pratiques ou en exercice.

Un couple acidobasique ($[\text{HA}/\text{A}^-]$ ou $[\text{HB}^+/\text{B}]$) est formé d'un acide – un donneur de proton H^+ , mais surtout pas d'ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$! – et de sa base conjuguée, un accepteur de proton(s). Le caractère acide du donneur ne pouvant bien entendu se manifester que lorsque ce dernier est opposé à l'accepteur d'un autre couple, une transformation chimique plus ou moins favorable a alors lieu, conduisant à l'échange – partiel ou total – de proton entre le donneur et l'accepteur.

En général (mais ce n'est pas obligatoire), la transformation chimique a lieu dans un solvant ou un mélange de solvants. Ainsi, le diisopropylamide de lithium $\text{LiN}(\text{iPr})_2$ – LDA, base forte non nucléophile, utilisée très souvent en chimie organique – est préparé en opposant à la diisopropylamine $\text{HN}(\text{iPr})_2$ une base extrêmement forte, du butyllithium noté BuLi, base conjuguée du butane BuH, selon la réaction d'équation :



La transformation se déroule dans un mélange de solvants, constitué souvent de THF, solvant dans lequel le LDA est utilisé par la suite, et d'hexane, solvant dans lequel est conservé le butyllithium.

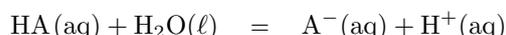
Tout le problème réside dans la prévision du sens de la transformation associée et la détermination de l'avancement de la réaction chimique qui la modélise. Nous disposons pour cela des outils de la thermodynamique sur lesquels nous reviendrons plus loin dans l'avancement du cours.

En solution aqueuse, la situation se complique du fait du caractère amphotère de l'eau, elle-même à la fois acide et base : l'eau participe aux deux couples acidobasiques que nous écrivons dans un premier temps ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$). En réalité, les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde n'existent pas dans l'eau à l'état libre – pas plus que le proton H^+ – mais sont solvatés, ce qui fait qu'ils sont écrits respectivement $\text{H}^+(\text{aq})$ – l'ion hydrogène déjà mentionné – et $\text{HO}^-(\text{aq})$. Les couples faisant intervenir l'eau sont alors, dans une écriture plus réaliste : $[\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)]$ et $[\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{HO}^-(\text{aq})]$.

7.2.2 Force des acides et des bases

Un des moyens de caractériser la « force » des acides et des bases est de définir le $\text{p}K_a$ du couple correspondant, opposé du logarithme décimal de la constante thermodynamique d'équilibre K_a de la réaction d'échange de proton entre le couple considéré et le couple $[\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)]$.

L'équation de la réaction correspondante est :



Bien entendu, la valeur de la constante K_a doit être utilisée avec circonspection si l'acide (ou la base) est engagée dans une transformation réalisée dans un autre solvant que l'eau.

L'usage distingue les acides faibles et les acides forts :

- un acide fort réagit totalement avec l'eau : il en est ainsi du chlorure d'hydrogène $\text{HCl}(\text{g})$ ou de l'acide sulfurique H_2SO_4 (pour sa première acidité) ;
- un acide faible réagit partiellement avec l'eau.

Les acides engagés dans des couples de $\text{p}K_a$ suffisamment négatifs ont tous un comportement d'acide fort : ils sont totalement transformés en ions hydrogène lors de leur mise en solution dans l'eau, c'est le phénomène de nivellement par l'eau.

En revanche, les acides engagés dans des couples de $\text{p}K_a$ légèrement positifs (en gros, compris entre 0 et 5) **peuvent se comporter** soit en acides faibles, soit en acides forts, selon la valeur de leur concentration apportée dans le milieu : plus l'acide est dilué, plus il est dissocié, comme l'affirme la loi de dilution d'OSTWALD §.

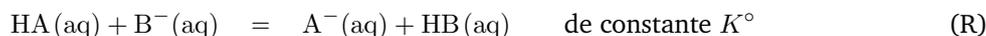
§ Friedrich W. OSTWALD, 1853 – 1932
prix NOBEL de chimie 1909



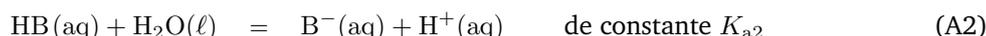
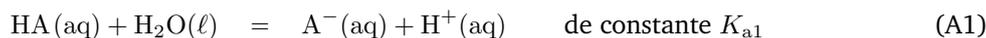
ATTENTION ! Si le pK_a du couple est supérieur à 7, la loi de dilution précédente ne s'applique plus, l'eau est plus acide que l'acide apporté et celui-ci n'est pratiquement pas dissocié en solution fortement diluée : il conserve son comportement d'acide faible.

7.2.3 Constante thermodynamique d'une réaction acidobasique

Considérons une solution aqueuse siège, notamment, de la réaction chimique suivante d'échange protonique entre deux couples acidobasiques, d'équation :



Cette équation est combinaison linéaire des deux équations suivantes :



sous la forme : $(\text{R}) = (\text{A1}) - (\text{A2})$. Les outils couplés de la thermodynamique et de l'algèbre linéaire permettent alors de démontrer une relation tout à fait comparable à la « loi de HESS » (voir chapitre CG5), valable pour toute grandeur standard de réaction, entre constantes thermodynamiques d'équilibre :

$$\ln K^\circ = \ln K_{a1} - \ln K_{a2} \quad \text{soit} \quad K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

NOTE – Plus généralement, si une équation (E) est combinaison linéaire de plusieurs équations (E_i) sous la forme $(E) = \sum_i \lambda_i (E_i)$, les logarithmes népériens (ou décimaux) des constantes d'équilibre de ces équations suivent la même combinaison linéaire, ce qui fournit l'expression suivante pour la constante d'équilibre de l'équation (E) :

$$K_E^\circ = \prod_i (K_{E_i}^\circ)^{\lambda_i}$$

La connaissance des valeurs des constantes d'acidité (ou des pK_a correspondants) permet donc de prévoir la valeur de la constante d'équilibre de la réaction acidobasique et, partant, de prévoir si elle a des chances d'être peu, moyennement ou très avancée (rappelons qu'il faut aussi tenir compte, dans le cas général, des nombres stœchiométriques relatifs et des concentrations initiales apportées).

Ceci dit, la situation est plus complexe qu'il n'y en a l'air puisque tant les acides que les bases peuvent aussi réagir avec l'eau. L'évolution du système est donc *a priori* décrite par un ensemble complexe de réactions chimiques indépendantes dont les avancements doivent tous être déterminés. Néanmoins, mis à part quelques cas exotiques – la plupart du temps sans véritable intérêt pour le chimiste – de nombreuses approximations numériques peuvent être faites pour résoudre le système des équations caractérisant l'état final :

- conservation de la matière ;
- conservation de la charge ;
- conditions d'équilibre (indépendantes) du type $Q_r(\text{éq}) = K^\circ$.

Il est donc souhaitable de mettre au point une méthode de résolution du problème qui permette de trouver une bonne approximation du résultat final, si possible en effectuant au préalable des approximations reposant sur une analyse chimique des phénomènes : la méthode dite « de la réaction prépondérante » est parfaitement adaptée à ces objectifs, en particulier lorsque le système est homogène.

Une autre méthode consiste à utiliser les diagrammes de répartition des espèces en fonction d'une variable de composition comme le pH. Nous la mettrons également en œuvre.

7.3 Méthode de la réaction prépondérante

⚠ REMARQUE – Indiquons au préalable que le vocabulaire utilisé n'est pas encore totalement figé. Chaque auteur a sa propre interprétation des différentes formulations et il est bon de préciser sa pensée...

Pour une justification mathématique des fondements de la méthode, nous renvoyons le lecteur à l'excellent article de V. TEJEDOR [*LeBUP*, 2011, 931, 157 – 174].

7.3.1 Premier exemple

Nous allons exposer la méthode sur l'exemple suivant : il s'agit de déterminer la composition à l'équilibre chimique (et, en particulier, le pH) d'une solution aqueuse contenant, à la préparation, des concentrations molaires $a = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide méthanoïque HCOOH et $b = 2a = 0,020 \text{ mol L}^{-1}$ d'ammoniac NH_3 . Cette solution a pu être préparée, par exemple, en introduisant dans une fiole jaugée d'un litre les quantités suivantes :

- 0,5 L d'eau distillée ;
- 0,010 mol d'acide méthanoïque liquide pur ;
- 0,020 mol de gaz ammoniac pur ;
- la quantité d'eau nécessaire pour, après homogénéisation, compléter le volume de liquide à un litre.

La solution est présumée contenir les espèces suivantes, en plus de l'eau : des molécules d'acide méthanoïque solvatées $\text{HCOOH}(\text{aq})$ notées HA , des ions méthanoate solvatés $\text{HCOO}^-(\text{aq})$ notés simplement A^- , des molécules d'ammoniac solvatées $\text{NH}_3(\text{aq})$ notées NH_3 , des ions ammonium solvatés $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ notés NH_4^+ , des ions hydrogène notés $\text{H}^+(\text{aq})$ et des ions hydroxyde solvatés $\text{HO}^-(\text{aq})$ notés HO^- . La présence (pourtant systématique) de dioxyde de carbone sous toutes ses formes est ici négligée par souci de simplicité dans ce premier exemple.

La solution est supposée suffisamment diluée pour que l'on puisse assimiler les activités des espèces solubles au rapport de leur concentration molaire à la concentration standard c° . L'activité de l'eau est prise égale à l'unité. La température est fixée à $T = 298 \text{ K}$.

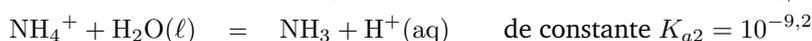
7.3.1.1 Résolution « sans approximations préalables »

Par cette expression, nous entendons : aucune approximation ou hypothèse sur la composition de la solution, autre que celles issues de la modélisation précédente. En particulier, aucune concentration n'est supposée négligeable devant une autre.

L'analyse chimique (ou mathématique) montre qu'il est nécessaire de tenir compte de trois réactions chimiques indépendantes pour décrire l'évolution du système, dont les équations sont par exemple :



Tout autre jeu de trois réactions indépendantes, d'équations combinaisons linéaires des précédentes, pourrait aussi bien être utilisé, par exemple :



Posons, comme de coutume : $h = [\text{H}^+(\text{aq})]/c^\circ$ et $\omega = [\text{HO}^-]/c^\circ$. Les équations permettant de calculer les valeurs des concentrations des espèces en solution sont au nombre de six :

- conservation de la matière en ammoniac et acide méthanoïque : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = b$ et $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = a$;
- électroneutralité de la solution : $hc^\circ + [\text{NH}_4^+] = \omega c^\circ + [\text{A}^-]$
- trois conditions d'équilibre chimique, par exemple :

$$K_w = h\omega \quad K_{a1} = h \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_{a2} = h \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Ces six équations permettent donc, sur le papier, de déterminer avec précision les valeurs des concentrations de toutes les espèces en solution, mais au prix d'une résolution bien complexe... et nécessairement approchée.

7.3.1.2 Principes de la méthode de la réaction prépondérante

⚡ Ce sera démontré dans le deuxième chapitre de thermodynamique.

Le système est supposé évoluer à température et volume constants. On démontre alors ⚡, et nous l'admettons volontiers pour l'instant, que l'état final est atteint lorsque la création d'entropie S_i est maximale dans le système ou, ce qui revient au même en l'absence de travail utile échangé, lorsque l'énergie libre de HELMHOLTZ F est minimale. En supposant que la seule source d'irréversibilité est la transformation chimique orientée, l'état final est atteint notamment quand les quotients de réaction sont égaux aux constantes thermodynamique d'équilibre. On démontre enfin que l'état final est unique et qu'il est possible de suivre n'importe quel chemin pour y accéder.

- Dans un premier temps, nous allons donc considérer un pseudo état initial, constitué uniquement des espèces *physiquement* apportées, c'est-à-dire l'eau, l'acide HA et l'ammoniac NH_3 . Ainsi négligeons-nous dans cet état, en particulier, l'autoprotolyse de l'eau et toute dissociation d'un acide faible (ou même fort, dans certains cas) ou toute réaction d'une base avec l'eau qui aurait pu engendrer d'autres espèces ⚡.

⚡ Cela revient à faire, dans un premier temps, totalement rétrograder toutes les réactions entre espèces apportées et l'eau, en particulier l'autoprotolyse d'icelle.

La définition de cet « état initial » est une étape importante du raisonnement car elle permet souvent de simplifier le traitement du problème.

- Dans un second temps, nous recherchons les éventuelles réactions chimiques thermodynamiquement favorables qui permettent de passer, par des transformations considérées comme totales, d'un système contenant des espèces chimiques incompatibles à un autre système, plus simple, équivalent au précédent, dans lequel ne subsistent en quantité notable que des espèces chimiquement compatibles du point de vue de l'acidobasicité. Nous précisons plus loin quelle est la méthode systématique utilisée qui permet ainsi de préciser les valeurs des concentrations des espèces en quantité notables, comparables à celles des espèces apportées, dites **prédominantes** dans la solution.
- Dans un troisième temps, la résolution des équations traduisant les conditions d'équilibre permet d'accéder à la valeur du pH de la solution, puis aux valeurs des concentrations des espèces en faible ou très faible quantité, dites minoritaires ou même ultra minoritaires.
- Il reste enfin à contrôler la cohérence interne du raisonnement pour s'assurer de l'absence de contradiction entre les hypothèses au cours de la résolution et les résultats numériques obtenus. Si tel est le cas, l'état final obtenu est très proche de l'état final réel de la solution. Sinon, il faut reprendre le calcul, comme nous le verrons sur un exemple plus complexe.

7.3.1.3 Mise en œuvre sur l'exemple simple proposé

- **Première phase** : nous recensons les différents couples acidobasiques dans lesquels sont impliquées les espèces physiquement apportées, **le nombre de protons échangés étant le même dans tous les couples**, ici un ⚡.

⚡ Nous étudions plus loin des exemples faisant intervenir des polyacides.

Ces couples sont classés selon leur force acide décroissante, sur un axe qui peut être vertical ou horizontal. Pour l'uniformité des raisonnements, les acides sont placés à droite de l'axe vertical orienté vers le haut ou au dessus de l'axe horizontal orienté de la gauche vers la droite. Le schéma de la FIGURE 7.1 décrit la situation qui nous occupe ici. Les espèces apportées sont encadrées ou soulignées.

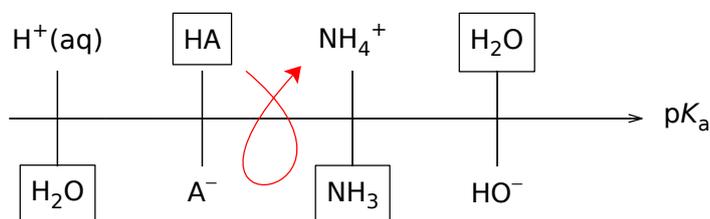


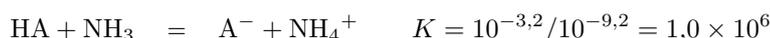
FIGURE 7.1 – Diagramme de force acide pour le système acide méthanoïque – ammoniac

- **Deuxième phase** : nous recherchons les éventuelles réactions acidobasiques entre espèces incompatibles. Pour être systématiques, nous faisons ainsi réagir l'acide le plus fort apporté avec la base la plus forte apportée et nous cherchons si la transformation chimique correspondante est favorable ou pas. Si la réaction identifiée n'est pas une identité, de deux choses l'une :
 - ou bien la constante d'équilibre de l'équation correspondante est **plus grande que l'unité** et la transformation est considérée comme **totale** ;
 - ou bien la constante d'équilibre est **inférieure à l'unité** et la transformation est considérée comme **très peu avancée**.

L'avantage de ce critère simpliste et extrêmement brutal réside justement dans sa simplicité : il suffit de comparer les valeurs des pK_a des deux couples mis en jeu pour savoir immédiatement si la transformation va ou non être favorable. Il est même possible de proposer une règle graphique communément appelée « règle du gamma » pour réaliser cette prévision : on relie par un trait courbe les quatre partenaires de la transformation, en partant des réactifs ; si ce trait ressemble à la lettre « gamma » la transformation est favorable, si il ressemble à une lettre « gamma » retournée, elle est très peu avancée.

⚡ REMARQUE – Il existe bien entendu d'autres critères, en apparence plus évolués, pour prévoir le caractère « prépondérant » d'une réaction sur une autre. Leur emploi ne présente absolument aucun intérêt et celui présenté a le mérite de la généralité (il s'applique aux acides forts comme aux acides faibles) et de l'efficacité, en dépit de sa rusticité apparente. Évidemment, dans les cas plus délicats, un calcul plus sophistiqué doit être mené et la méthode générale ne peut être appliquée.

Dans le cas qui nous occupe, la réaction prépondérante entre espèces apportées a pour équation :



Sa constante d'équilibre étant supérieure à un, elle épuise le réactif limitant et le tableau d'avancement 7.1 donne la composition volumique de la solution équivalente.

TABLEAU 7.1 – Tableau d'avancement après la première transformation totale

Espèce	HA	NH ₃	A ⁻	NH ₄ ⁺
Concentrations apportées	a	2a	0	0
Concentrations en solution équivalente	0	a	a	a

⚡ REMARQUE – Il est aussi possible de prévoir l'évolution du « système initial », constitué exclusivement des espèces apportées, en construisant le diagramme de répartition des espèces en fonction de la variable de contrôle, ici le pH de la solution. Ce dernier est présenté FIGURE 7.2 et nous y observons que deux des espèces introduites, l'ammoniac NH₃ et l'acide méthanoïque HA, ne peuvent cohabiter en phase aqueuse en concentrations notables et sont donc incompatibles.

Ainsi pouvons-nous prévoir que la réaction précédente va épuiser le réactif limitant et conduire au nouvel état décrit dans le TABLEAU 7.1.

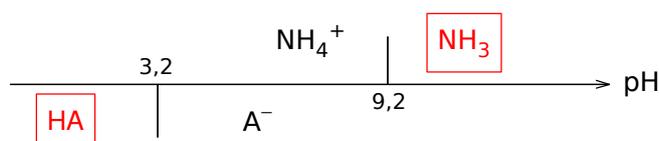


FIGURE 7.2 – Diagramme de répartition des espèces pour le système initial constitué d'acide méthanoïque et d'ammoniac dissous

L'analyse du nouveau diagramme de force acide, présenté FIGURE 7.3, montre qu'il n'y a plus d'espèces incompatibles en forte concentration (il n'y a plus de « réaction favorisée »), ce que nous retrouvons bien évidemment sur le diagramme de répartition des espèces [FIGURE 7.4].

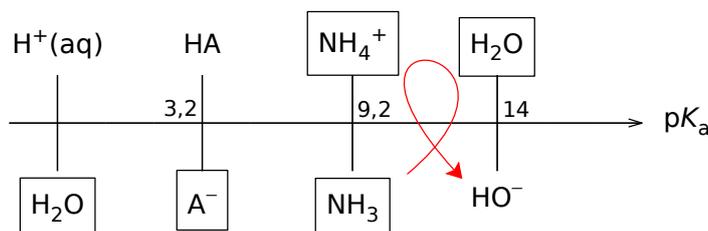


FIGURE 7.3 – Diagramme de force acide une fois éliminées les espèces incompatibles

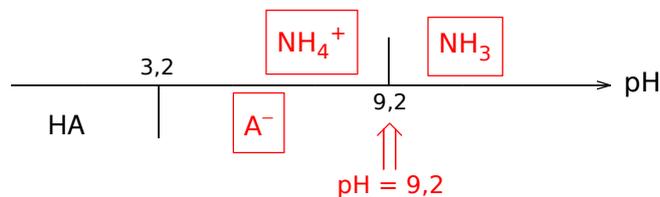


FIGURE 7.4 – Diagramme de répartition une fois éliminées les espèces incompatibles

Par conséquent, les concentrations des espèces dites prépondérantes sont celles indiquées dans le tableau 7.1. Aucune réaction chimique ne vient *a priori* modifier de manière notable leurs valeurs et les concentrations des autres espèces (ions hydroxyde, ions hydrogène, acide méthanoïque) sont nettement plus petites que a : ce sont des espèces minoritaires ou ultra minoritaires.

ATTENTION ! À ce stade de l'étude, nous ne faisons plus avancer aucune réaction chimique. Il faut donc *a posteriori* vérifier la cohérence du raisonnement, autrement dit vérifier que les valeurs des concentrations des espèces minoritaires sont suffisamment faibles pour que les réactions chimiques qui les ont produites (et que l'on a négligées dans le raisonnement) aient eu des avancements négligeables devant a .

- **Troisième phase** : nous calculons les valeurs des concentrations des espèces minoritaires en résolvant les « conditions d'équilibre », c'est-à-dire les équations du type $Q_r = K^\circ$. Par exemple, le pH se calcule instantanément en résolvant l'équation :

$$K_{a2} = h \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{ce qui donne :} \quad \text{pH} = 9,2 \quad \text{et} \quad [\text{H}^+(\text{aq})] = 6,3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

De l'équation $K_{a1} = h \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ nous tirons la valeur de la concentration en acide méthanoïque, soit $[\text{HA}] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Enfin, le « produit ionique de l'eau » nous permet d'accéder à la valeur de la concentration en ions hydroxyde, soit $[\text{HO}^-] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

- **Quatrième phase** : contrôle de la cohérence interne du raisonnement. En toute rigueur il nous faudrait calculer les avancements de toutes les réactions que nous avons négligées. En pratique, il suffit de vérifier si le plus grand de ces avancements a une valeur négligeable devant a §. Sauf cas particulier de solutions diluées, la réaction dont l'avancement est probablement le plus grand est souvent celle qui a la plus grande (ou la moins petite, dans le cas qui nous occupe) constante d'équilibre, donc ici la réaction d'équation :



Nous l'appelons « la réaction prépondérante » dans la solution équivalente ou, pour d'autres auteurs, « la réaction de contrôle ». C'est elle qui produit *a priori* la plus grande quantité d'ions hydroxyde donc qui va « imposer le pH ». Son avancement volumique est majoré par la concentration molaire en ions hydroxyde, soit $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, valeur effectivement négligeable devant celle de a .

Les autres réactions qui fournissent des ions hydroxyde ont pour équation :

- $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HA} + \text{HO}^-$, d'avancement volumique majoré par la concentration molaire totale en HA, soit $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- l'autoprotolyse de l'eau, d'avancement volumique majoré par la concentration totale en ions hydrogène, soit $6,3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$

Leurs avancements volumiques pouvaient bien être négligés devant celui de la réaction prépondérante, ce qui légitime notre raisonnement (en toute rigueur, ne le condamne pas... il faudrait mener une résolution complète et constater que les valeurs obtenues sans approximation « chimique » sont les mêmes).

§ REMARQUE – Dans la plupart des situations, nous nous contenterons d'une analyse graphique de la situation finale. L'observation du diagramme de répartition des espèces, représenté FIGURE 7.4, montre que l'état final de la solution est situé dans la zone des valeurs de pH où l'acide méthanoïque est bien ultraminoritaire devant sa base conjuguée. Par ailleurs, la valeur du pH permet d'affirmer que l'autoprotolyse de l'eau est ici négligeable.

7.3.2 Systèmes comportant des polyacides ou des polybases

Considérons une solution dans laquelle a été introduit du sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, électrolyte fort (c'est-à-dire totalement dissocié en ses constituants chargés), à la concentration apportée

§ La difficulté est d'identifier – sans évidemment calculer tous les avancements ! – quelle est la réaction qui a toutes les chances d'avoir le plus grand avancement...

$a = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Les ions sulfure se comportent en solution comme la base conjuguée des ions hydrogénosulfure HS^- mais aussi comme la dibase conjuguée du sulfure d'hydrogène solvaté $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$.

La solution est présumée contenir – outre l'eau – les espèces suivantes : des molécules de sulfure d'hydrogène solvatées notées H_2S , des ions hydrogénosulfure solvatés notés simplement HS^- , des ions sulfure solvatés notés S^{2-} , des molécules d'ammoniac solvatées notées L, des ions ammonium solvatés notés LH^+ , des ions hydrogène notés $\text{H}^+(\text{aq})$ et des ions hydroxyde solvatés notés HO^- . La présence (pourtant systématique) de dioxyde de carbone sous toutes ses formes est ici négligée pour raison de simplicité.

NOTE – En réalité, la solution contient aussi des ions polysulfure S_n^{2-} , résultant de la concaténation des ions sulfure, eux-mêmes relativement peu présents. La présence des ions polysulfure est négligée dans une analyse simplifiée du système.

La solution est supposée suffisamment diluée pour que l'on puisse assimiler les activités des espèces solubles au rapport de leur concentration molaire à la concentration standard c° . L'activité de l'eau est prise égale à l'unité. La température est fixée à $T = 298 \text{ K}$.

Le diagramme de force acide des différents couples faisant intervenir les espèces physiquement apportées est présenté FIGURE 7.5.

ATTENTION ! Bien noter les deux couples ($\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$) et ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} / \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$) mettant en jeu le transfert d'un seul proton entre les deux espèces conjuguées, ainsi que l'absence du couple ($\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$) où ne figure aucune espèce physiquement apportée.

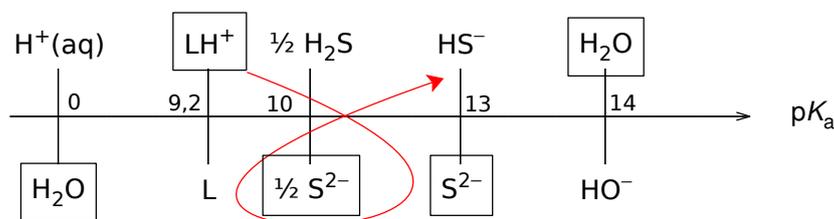


FIGURE 7.5 – Diagramme de force acide dans la solution initiale de sulfure d'ammonium

Pour le couple ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} / \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$), la réaction d'échange de proton avec l'eau a pour équation :



Un calcul élémentaire montre que sa constante d'équilibre – la constante d'acidité du couple – a pour expression $K^\circ = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$, K_{a1} et K_{a2} étant les deux constantes d'acidité successives du diacide H_2S .

Ici, les $\text{p}K_a$ valent respectivement 7,0 et 13,0 et, ainsi, le $\text{p}K_a$ du couple ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} / \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$) est égal à 10,0.

Le diagramme de force acide montre que les ions sulfure et les ions ammonium sont incompatibles. La réaction prépondérante entre espèces apportées a pour équation :



Elle épuise le réactif limitant (les ions sulfure) et la composition de la solution équivalente est donnée par le tableau 7.2.

TABLEAU 7.2 – Tableau d'avancement relatif à la première (et unique) transformation totale

espèce	S^{2-}	LH^+	HS^-	L
Concentrations apportées	a	2a	0	0
Concentrations en solution équivalente	0	a	a	a

REMARQUE – Dans tous les cas, les constantes d'acidité successives d'un polyacide sont décroissantes, ce qui fait que la constante d'acidité du couple ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} / \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$) est plus faible que celle du couple ($\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$). Il est donc, en pratique, inutile de considérer le couple (ou, plus généralement, les couples) ($\frac{1}{n} \text{H}_n\text{A} / \frac{1}{n} \text{A}^{n-}$). Aussi suffit-il, comme nous le faisons habituellement,

de tracer le diagramme de répartition des espèces [FIGURE 7.6] pour observer l'incompatibilité entre les ions sulfure et les ions ammonium et obtenir l'équation de la réaction prépondérante entre ces espèces.

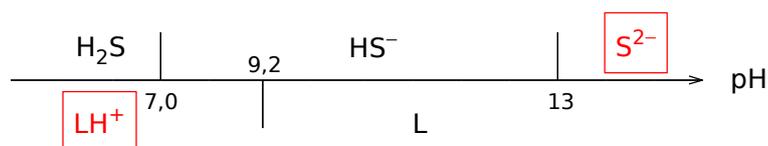


FIGURE 7.6 – Diagramme de répartition des espèces pour la solution initiale de sulfure d'ammonium

Le nouveau diagramme de force acide, faisant désormais intervenir les deux couples « classiques » $[H_2S/HS^-]$ et $[HS^-/S^{2-}]$ – puisque les ions HS^- sont désormais une espèce apportée – est présenté FIGURE 7.7. Il montre qu'aucune réaction chimique ne modifie de manière conséquente les concentrations des espèces prépondérantes dans la solution. La seule réaction qui pourrait être envisagée serait la réaction de contrôle (ou la réaction prépondérante) dont l'équation est :

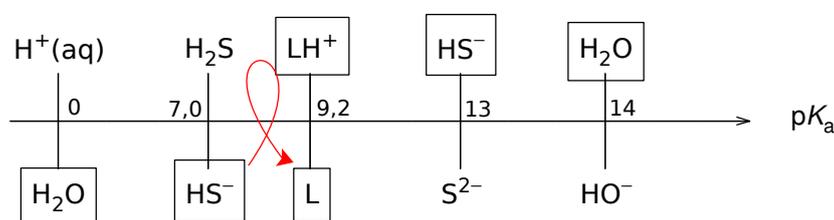
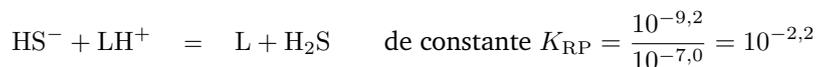


FIGURE 7.7 – Diagramme de force acide dans la solution équivalente, une fois éliminées les espèces incompatibles

De même, nous observons sur le diagramme de répartition des espèces la compatibilité des espèces présentes en concentration notable [FIGURE 7.8].

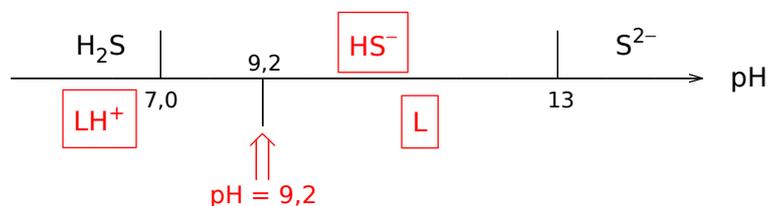


FIGURE 7.8 – Diagramme de répartition des espèces pour la solution équivalente, une fois éliminées les espèces incompatibles

Plus aucune réaction n'avançant, l'écriture des conditions d'équilibre acidobasiques permet de trouver :

- la valeur du pH de la solution : $pH = 9,2$ et $[H^+(aq)] = 6,3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
- la concentration en ions hydroxyde : $[HO^-] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- la concentration en ions sulfure : $[S^{2-}] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- la concentration en sulfure d'hydrogène : $[H_2S] = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Il reste à contrôler la cohérence interne du résultat. L'analyse du diagramme de répartition des espèces montre que le pH de la solution équivalente se situe largement dans la zone de prédominance des ions hydrogénosulfure, ce qui légitime le raisonnement et permet de négliger l'avancement de la réaction prépondérante dans cette solution. En outre, l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable.

7.3.3 Cas délicat : la solution d'hydrogénosulfure de sodium

7.3.3.1 Solution relativement concentrée

La dissolution dans l'eau de l'hydrogénosulfure de sodium $NaHS(s)$ à raison de $a = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ conduit à une solution aqueuse contenant, à la préparation, des ions hydrogénosulfure solvatés notés HS^- et des

ions sodium solvatés notés Na^+ , tous deux à la concentration molaire $a = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Nous utilisons la modélisation indiquée à la sous-section précédente et les données correspondantes.

Le diagramme de force acide, présenté FIGURE 7.9, montre qu'aucune réaction chimique ne vient modifier considérablement la composition de la solution : la seule espèce active du point de vue acidobasique, en quantité notable, est l'ion hydrogénosulfure. La seule réaction chimique – *a priori* peu avancée – qui pourrait modifier la composition de la solution – la réaction prépondérante – a pour équation :

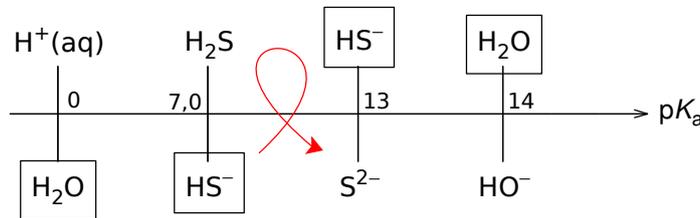
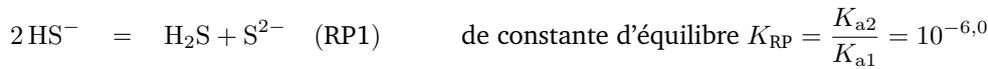
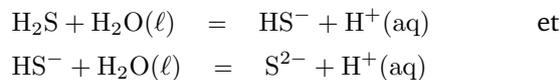


FIGURE 7.9 – Diagramme de force acide dans la solution initiale d'hydrogénosulfure de sodium

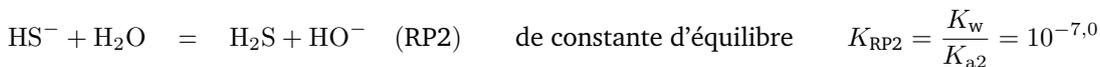
Formons le produit des deux quotients de réaction pour les deux réactions chimiques suivantes :



Il vient aisément : $Q_{r1}Q_{r2} = h^2 \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ soit, à l'équilibre chimique : $K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = h^2$

puisque les concentrations molaires en H_2S et S^{2-} sont égales du fait de la seule prise en compte de la réaction (RP1), et $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}) = 10,0$

Ce faisant, nous avons négligé la réaction chimique (RP2) d'équation :



ce qui revient à négliger la concentration en ions hydroxyde devant la concentration en ions sulfure.

La concentration en ions hydroxyde vaut, dans notre modèle : $[\text{HO}^-] = c^\circ \frac{K_{\text{w}}}{h} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

La concentration en ions sulfure est donnée par l'avancement volumique de la RP1 soit, en supposant cette dernière peu avancée : $[\text{S}^{2-}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Il y a donc une contradiction manifeste entre les hypothèses du modèle et le résultat du calcul, ce qui oblige à reprendre celui-ci en considérant les deux équations (RP1) et (RP2).

La prise en compte de ces deux équations conduit à écrire que la concentration en sulfure d'hydrogène dissous est égale à la somme des avancements volumiques d'icelles, soit \wp :

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HO}^-]$$

Il est sans doute légitime de considérer les deux réactions chimiques peu avancées, autrement dit que la concentration en ions hydrogénosulfure est peu différente de la concentration apportée. En divisant l'équation précédente par la concentration en ions hydrogénosulfure, on obtient la relation suivante approchée :

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} + \frac{[\text{HO}^-]}{a}$$

soit, en utilisant les conditions d'équilibre :

$$\frac{h}{K_{\text{a1}}} = \frac{K_{\text{a2}}}{h} + \frac{K_{\text{w}} c^\circ}{h a}$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}) - \frac{1}{2} \lg \left(1 + \frac{K_{\text{w}} c^\circ}{K_{\text{a2}} a} \right) = 9,5$$

Dans ces conditions l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, son avancement volumique est majoré par la concentration en ions hydrogène.

\wp Il s'agit de la « relation d'échange protonique », traduisant l'égalité entre le nombre de protons cédés par les acides apportés et le nombre de protons reçus par les bases apportées.

⚡ REMARQUE – Indiquons néanmoins que nous n'avons pas pris en compte la correction de non dilution infinie de la solution. Le modèle de DEBYE et HÜCKEL permet de montrer qu'elle est ici négligeable, elle ne le serait plus dans une solution décimolaire d'hydrogénosulfure de sodium...

7.3.3.2 Solution très diluée

Si maintenant nous considérons une solution très diluée en hydrogénosulfure de sodium, de concentration apportée $a = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ par exemple, la situation se complique par le fait que l'autoprotolyse de l'eau ne devient plus négligeable. Par ailleurs, le pH prend une valeur qui se rapproche de 7 par valeurs supérieures, ce qui rend totalement négligeable la concentration en ions sulfure devant les concentrations en sulfure d'hydrogène et en ions hydrogénosulfure qui, elles, deviennent pratiquement égales.

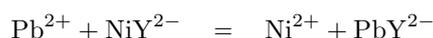
La (RP1) précédente perd donc totalement son statut de « réaction prépondérante » puisque son avancement volumique est majoré par la concentration réelle en ions sulfure, nécessairement faible et très inférieure à la concentration du sulfure d'hydrogène. Les réactions prépondérantes deviennent donc la (RP2) et l'autoprotolyse de l'eau, avec des avancements comparables.

Un calcul complet donne un pH un peu supérieur à 7.

7.4 Réactions de complexation

7.4.1 Principes

Il s'agit ici de réactions chimiques de transfert de cations autour d'un ligand comme dans ce cas (Y représente le ligand EDTA) :



ou de réactions de transfert de ligands autour d'un cation :



Dans ces deux équations de réaction, toutes les espèces sont en solution aqueuse.

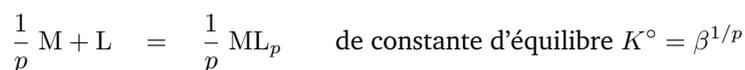
Pour retrouver un traitement analogue à celui mené en acidobasicité, il faut définir une **échelle de force complexante** à l'aide de réactions chimiques de transfert d'une particule (ligand ou cation) au sein d'un couple donneur / accepteur (de ligand ou de cation), selon l'équation schématique :



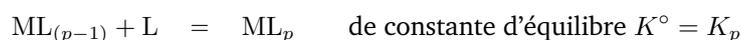
Cette constante est la constante de formation du complexe.

Par analogie avec la notation « pH », on définit : $\text{pM} = -\lg a(\text{M})$ et $\text{pL} = -\lg a(\text{L})$; en solution très diluée, ces grandeurs s'identifient respectivement à $-\lg([M]/c^\circ)$ et $-\lg([L]/c^\circ)$. On note ℓ la concentration adimensionnée $[L]/c^\circ$.

Dans le cas d'un complexe comportant plusieurs ligands autour d'un même cation central, de sorte qu'il n'y ait qu'une seule particule transférée, il faut selon les situations, utiliser soit le couple $\left(\frac{1}{p} \text{ML}_p / \frac{1}{p} \text{M}\right)$ associé à l'équation de réaction :



soit le couple $(\text{ML}_{(p-1)} / \text{ML}_p)$ associé à l'équation de réaction :



p -ième constante de formation du complexe ou « constante de formation pas à pas » (le vocabulaire n'est pas normalisé).

Tout comme nous avons tracé des diagrammes de force acide – avec, en abscisse, le pK_a du couple donneur / accepteur – et des diagrammes de répartition des espèces – avec, en abscisse, le pH comme variable de contrôle –, nous pouvons tracer des « diagrammes de force complexante » – avec, en abscisse, le $\lg \beta$ (rapporté à un ligand) – et des diagrammes de répartition des espèces – avec, en abscisse, comme variable de contrôle, soit le pM soit le pL .

Prenons l'exemple (simplifié!) du système constitué d'ions Pb^{2+} et d'ions éthylènediaminetétraacétate $(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2)_2$ (EDTA) notés Y^{4-} . La littérature indique la formation d'un seul complexe de formule PbY^{2-} dont la constante de formation vaut $\beta = 1,0 \times 10^{18}$ à $T = 298 \text{ K}$. Nous pouvons tout aussi bien dire :

- que l'ion complexe PbY^{2-} est un donneur de Pb^{2+} , l'accepteur étant alors l'ion Y^{4-} ;
- que l'ion complexe PbY^{2-} est un donneur de Y^{4-} , l'accepteur étant alors l'ion Pb^{2+} .

Si la particule échangée est le cation, la variable de contrôle est le pM, ici le pPb et le diagramme de répartition des espèces prend la forme indiquée FIGURE 7.10. Le diagramme de force complexante correspondant est représenté sur la même figure.

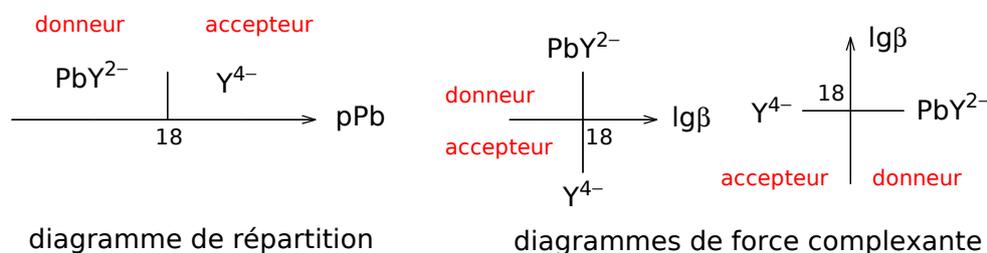


FIGURE 7.10 – Cas où la variable de contrôle est la concentration en cation

Si la particule échangée est le ligand, la variable de contrôle est le pL, ici le pY et le diagramme de répartition des espèces prend la forme indiquée FIGURE 7.11. Le diagramme de force complexante correspondant est représenté sur la même figure.

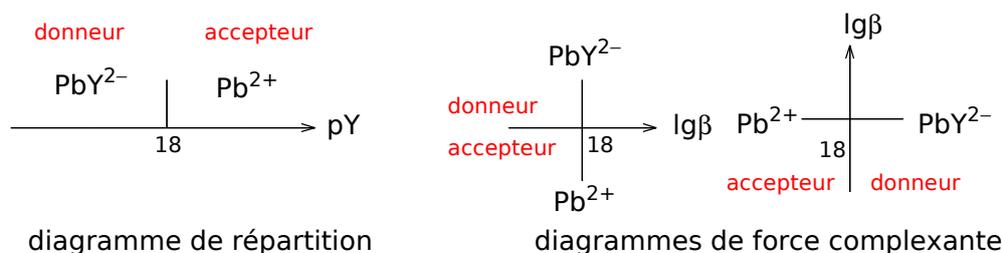


FIGURE 7.11 – Cas où la variable de contrôle est la concentration en ligand

ATTENTION ! Bien noter dans les deux situations que le donneur de particule échangée X est majoritaire dans la zone où la concentration en particule échangée est forte, c'est-à-dire là où le pX est faible !

NOTE – Le système est très simplifié car les ions Y^{4-} ont un caractère basique et n'existent donc qu'en milieu fortement basique, dans une zone de pH où les ions Pb^{2+} sont *a priori* présents sous forme d'hydroxyde insoluble. Par ailleurs, le sel Na_4Y est très peu soluble dans l'eau et les seules solutions d'EDTA utilisables sont constituées à partir du sel disodique de formule $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et contiennent donc très majoritairement l'espèce H_2Y^{2-} . Il faut donc à la fois contrôler le pH de la solution d'ions Pb^{2+} à l'aide d'une solution tampon et maintenir ces derniers en solution...

7.4.2 Premier cas : complexes cyanés de l'ion mercurique

Considérons la solution obtenue en dissolvant dans de l'eau du cyanure de sodium $\text{NaCN}(s)$ et du nitrate de mercure(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(s)$. La solution est supposée suffisamment diluée pour que l'on puisse confondre, comme d'habitude, l'activité a_i d'une espèce soluble avec le rapport c_i/c° de sa concentration molaire à la concentration standard. On néglige, pour simplifier, les propriétés basiques de l'ion cyanure $\text{CN}^-(aq)$ noté simplement L^- . Les ions mercure(II) solvatés sont supposés n'avoir aucune propriété acidobasique et sont donc simplement notés Hg^{2+} .

La littérature indique alors la formation de quatre complexes **solubles** notés simplement HgL^+ , HgL_2 , HgL_3^- et HgL_4^{2-} , de constantes de formation respectives β_i . À la température $T = 298 \text{ K}$, l'usuel de Chimie donne les valeurs suivantes :

$$\lg \beta_1 = 18 \quad \lg \beta_2 = 34,6 \quad \lg \beta_3 = 38,6 \quad \lg \beta_4 = 41,6$$

On cherche à déterminer la composition de la solution obtenue lorsque les concentrations molaires apportées en ions mercurique (a) et en ions cyanure (b) valent respectivement $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ et $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

Dans un premier temps, nous traçons le diagramme de prédominance des espèces en fonction de pL, mais nous aurions tout aussi bien (dans le cas étudié) utiliser la variable pM. Intuitivement nous pouvons penser que les espèces les plus riches en ligand sont majoritaires pour les fortes concentrations en ligand (pL faible) et inversement. Par ailleurs, nous pouvons supposer dans un premier temps que les domaines s'enchaînent avec régularité et que chaque espèce dispose ainsi d'un domaine de prédominance relative.

ATTENTION ! Il n'en est pas toujours ainsi, comme nous le verrons en exercice. Cela dépend des valeurs relatives des constantes β_i . On vérifie *a posteriori* que la situation précédente est obtenue si, pour tout $i \geq 1$, $\beta_{i+1}/\beta_i < \beta_i/\beta_{i-1}$ avec $\beta_0 = 1$, ce qui revient à dire que le complexe ML_i est plus stable que le complexe ML_{i-1} .

Délimitons par exemple les domaines de prédominance relative des complexes HgL_2 (accepteur de ligand) et HgL_3^- (donneur de ligand). La réaction chimique d'échange de ligand L^- entre ces deux espèces, écrite dans le sens de la formation du donneur, a pour équation :



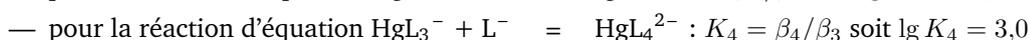
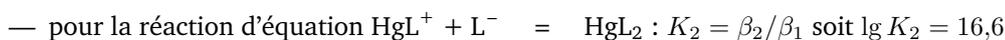
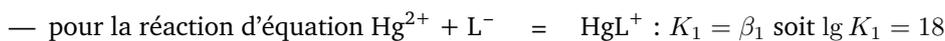
Cette équation est combinaison linéaire des deux équations suivantes de formation des complexes :



sous la forme : (FS3) = (F3) – (F2). Nous savons alors que la constante K_3 a pour expression :

$$K_3 = \frac{\beta_3}{\beta_2} \quad \text{soit, numériquement} \quad \lg K_3 = 4,0$$

De la même manière nous obtenons :



À l'équilibre chimique entre les trois espèces initiales, nous avons pour la réaction d'équation (FS3) la condition $Q_r = K_3$ soit :

$$\frac{[HgL_3^-]}{[HgL_2] \ell} = K_3 \quad \text{ou, sous forme logarithmique} \quad \lg \frac{[HgL_3^-]}{[HgL_2]} = \lg K_3 - pL$$

Le complexe donneur de ligand (HgL_3^-) est donc bien majoritaire par rapport au complexe accepteur (HgL_2) pour $pL < \lg K_3$ et la zone où $pL > \lg K_3$ correspond au domaine de prédominance relative du complexe accepteur.

Plus généralement, la relation précédente s'écrit :

$$\lg \frac{[\text{Donneur}]}{[\text{Accepteur}]} = \lg K_i - pL$$

et montre que le domaine de prédominance relative du composé donneur de ligand se situe à gauche de la frontière verticale $pL = \lg K_i$ alors que le domaine de prédominance relative de l'accepteur de ligand se situe à droite de cette frontière.

Nous pouvons alors construire le diagramme complet de répartition des espèces [FIGURE 7.12] et observer que chaque espèce possède un domaine où elle prédomine sur toutes les autres, même si les zones de prédominance relative des complexes HgL^+ et HgL_3^- sont très étroites, ce qui indique que ces espèces sont loin d'être exclusives dans leurs domaines.

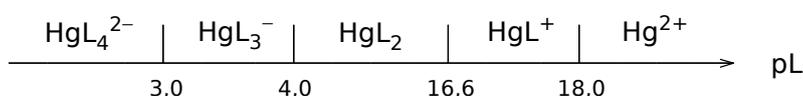


FIGURE 7.12 – Diagramme de répartition des espèces contenant du mercure au nombre d'oxydation (+II)

Ce diagramme traduit de manière brutale ce que l'on pourrait obtenir de manière beaucoup plus fine en traçant, en fonction de pL, les courbes de distribution du mercure(II) entre les différentes espèces.

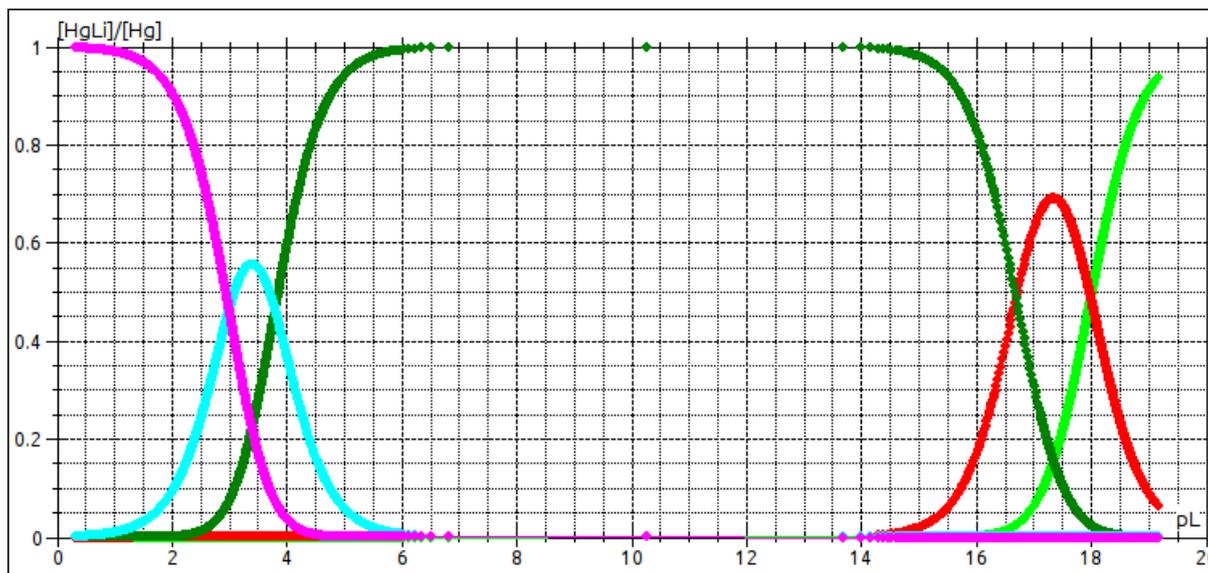


FIGURE 7.13 – Diagramme de distribution des espèces contenant du mercure au nombre d'oxydation (+II) : en mauve : HgL_4^{2-} ; en bleu clair : HgL_3^- ; en vert foncé : HgL_2 ; en rouge : HgL^+ et en vert clair : Hg^{2+}

Une simulation informatique, réalisée à l'aide du logiciel Dozzaqueux, en est présentée FIGURE 7.13. En mauve : HgL_4^{2-} ; en bleu clair : HgL_3^- ; en vert foncé : HgL_2 ; en rouge : HgL^+ et en vert clair : Hg^{2+} .

On peut noter que le complexe HgL_3^- est certes majoritaire aux alentours de $pL = 3,5$ mais que les complexes HgL_2 et HgL_4^{2-} y sont aussi présents en quantité notable, pratiquement la moitié de celle du complexe majoritaire. La situation est comparable pour le complexe HgL^+ relativement aux ions Hg^{2+} et au complexe HgL_2 .

Revenons à notre objectif initial, déterminer la composition de la solution obtenue quand sont introduites dans l'eau des quantités a de nitrate de mercure(II) et $2a$ de cyanure de sodium. Nous pouvons raisonner en considérant l'addition des ions cyanure à la solution de nitrate de mercure : ainsi, au moins au début de la transformation, le ligand est en défaut par rapport au cation ; il va donc se produire une ou plusieurs réactions de formation de complexes (elles sont toutes thermodynamiquement favorables) et il faut considérer les couples donneur / accepteur de ligand.

Le diagramme de force complexante se présente sous la forme indiquée FIGURE 7.14. Y figurent exclusivement les couples $(\frac{1}{i}\text{HgLi}_i / \frac{1}{i}\text{Hg}^{2+})$, comme il se doit dans cette situation.

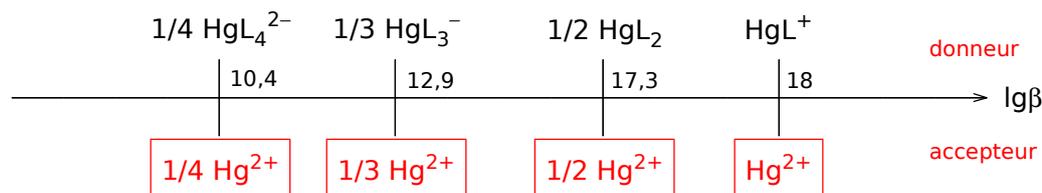


FIGURE 7.14 – Diagramme de force complexante

A priori, la réaction la plus favorable est celle qui fait réagir le meilleur accepteur, il s'agit donc de la formation du complexe HgL^+ . Si nous supposons la transformation totale, ce qui est favorisé par la fois la forte valeur de la constante d'équilibre et l'excès de ligand, elle épuise le réactif limitant et la solution équivalente contient des quantités a de complexe HgL^+ et de ligand.

Un raisonnement tout à fait analogue au précédent, mené en remplaçant l'ion mercure libre par le complexe HgL^+ , montre alors que la réaction la plus favorable est alors la formation du complexe HgL_2 . Si nous supposons la transformation totale – la constante d'équilibre de la réaction d'équation :



vaut $K_2 = \beta_2/\beta_1$ soit $10^{16,6}$ – la transformation épuise les deux réactifs et la solution équivalente contient une quantité a de complexe HgL_2 et des traces des autres espèces.

L'analyse du diagramme de prédominance (ou d'un diagramme de force complexante faisant apparaître les couples donneur / accepteur « classiques » de ligand) montre alors que la réaction prépondérante a

alors pour équation :



La transformation correspondante est donc très peu avancée et plus rien ne vient modifier de manière notable la composition du milieu.

La concentration résiduelle en ligand se calcule par exemple par les relations :

$$K_3 = \frac{[\text{HgL}_3^-]}{[\text{HgL}_2] \ell} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{HgL}_2]}{[\text{HgL}^+] \ell}$$

sachant que les concentrations en HgL_3^- et HgL^+ sont égales du fait de la seule prise en compte de la réaction chimique précédente. En effectuant le produit membre à membre des deux égalités il vient aisément, tous calculs faits :

$$pL = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \quad \text{soit} \quad pL = 10,3$$

L'analyse du diagramme de prédominance montre que l'on se situe bien dans le domaine de prédominance relative de l'espèce HgL_2 et que toutes les autres espèces contenant du mercure peuvent être négligées.

NOTE – Le calcul « exact », dans l'approximation des solutions diluées, mené à l'aide du logiciel Dozzaqueux, conduit au même résultat.

7.4.3 Deuxième cas : compétition entre deux cations

Déterminons la composition de la solution (S) préparée en mélangeant :

- un volume $v = 10,0$ mL de solution de nitrate de cuivre(II), de concentration molaire c_1 en ions cuivre égale à $0,100 \text{ mol L}^{-1}$;
- un volume $v = 10,0$ mL de solution de nitrate de nickel(II), de concentration molaire c_1 en ions nickel égale à $0,100 \text{ mol L}^{-1}$;
- un volume $2v = 20,0$ mL de solution de « diéthylènetriamine » (ou, plus précisément, la 3-aza-1,5-pentanediamine, ligand tridenté de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) noté L, de concentration molaire $c_1 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$;
- la quantité d'eau nécessaire pour amener le volume total de la solution à $V_0 = 0,100$ L.

Le ligand L forme avec les ions métalliques des complexes relativement stables, par exemple avec les ions cuivre(II) et nickel(II). Les constantes globales de formation correspondantes sont données dans le tableau 7.3.

TABLEAU 7.3 – Constantes de formation de complexes, à $T = 298$ K

Complexe	CuL^{2+}	CuL_2^{2+}	NiL^{2+}	NiL_2^{2+}
$\lg \beta$	15,8	21,0	18,5	29,0

On suppose la solution suffisamment diluée, on néglige le caractère basique du ligand et la formation de tout autre complexe métallique ainsi que d'éventuels hydroxydes solides (la validité de ces hypothèses peut être contrôlée *a posteriori* en cas de nécessité). Les cations libres et le ligand sont manifestement incompatibles, puisque les complexes sont stables. Le problème consiste à déterminer quel est le (ou les) complexe(s) qui se forme(nt) majoritairement (il y a suffisamment de ligand introduit pour complexer totalement les deux cations).

Dans un premier temps, traçons le diagramme de répartition des espèces (ici, un diagramme de prédominance relative vu que tous les complexes sont solubles). Une fois calculées les constantes de formation pas à pas, le diagramme se présente comme indiqué FIGURE 7.15.

Ici les zones de prédominance sont suffisamment larges pour que chaque espèce puisse être considérée comme ultra majoritaire dans son domaine, sauf évidemment au voisinage des frontières.

Le diagramme de force complexante, faisant comme dans l'exemple précédent intervenir les couples $(\frac{1}{i}\text{ML}_i^{2+}/\frac{1}{i}\text{M}^{2+})$, est présenté FIGURE 7.16. Il montre que le meilleur accepteur de ligand est l'ion nickel vis-à-vis du complexe NiL^{2+} . La formation de ce complexe est donc totale et épuise le réactif limitant,

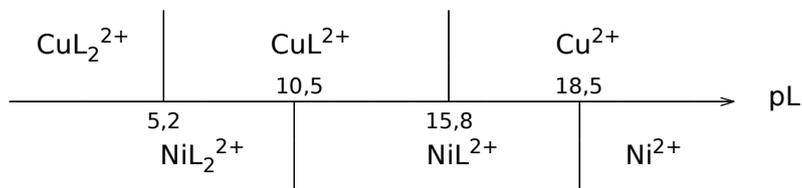


FIGURE 7.15 – Diagramme de prédominance relative des complexes métalliques de la diéthylènetriamine

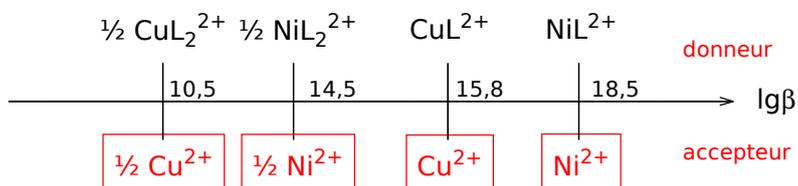


FIGURE 7.16 – Diagramme de force complexante dans la solution initiale

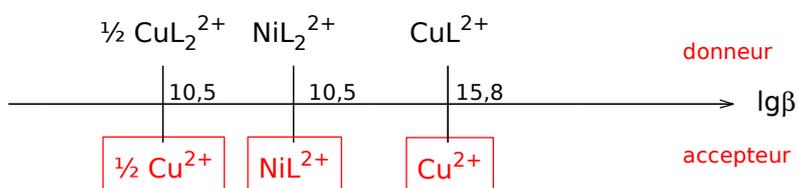
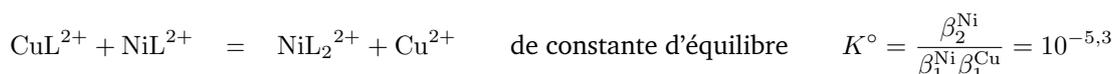


FIGURE 7.17 – Diagramme de force complexante après la première transformation totale

soit l'ion nickel(II). La solution équivalente contient alors des ions Cu^{2+} , des ions NiL_2^+ et du ligand L, toutes espèces en concentration $c_2 = c_1/10$. Le nouveau diagramme de force complexante prend la forme présentée FIGURE 7.17. La nouvelle réaction prépondérante est la formation du complexe CuL^{2+} et la transformation correspondante est totale et épuise les deux réactifs, introduits en même quantité. La solution équivalente ne contient donc que les deux complexes NiL^{2+} et CuL^{2+} en concentration $c_2 = c_1/10$ et des traces des autres espèces.

L'analyse du diagramme de prédominance relative [FIGURE 7.15] montre qu'il y a compatibilité des espèces et que la seule réaction qui peut faire évoluer (mais très peu) la composition du système a pour équation :



Ce résultat se retrouve bien entendu à l'aide du diagramme de force complexante, présenté FIGURE 7.18.

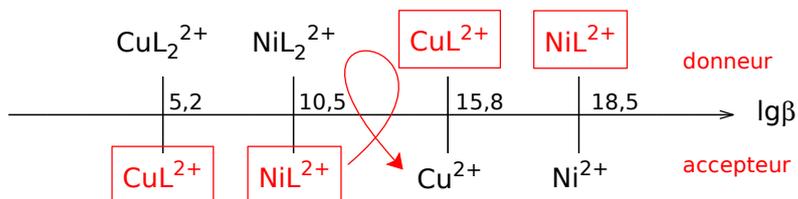


FIGURE 7.18 – Diagramme de force complexante dans la solution équivalente, après disparition des espèces incompatibles

Un calcul élémentaire montre que l'avancement volumique de cette réaction, égal à la concentration molaire de l'ion complexe NiL_2^{2+} (et de l'ion Cu^{2+}) vaut $10^{-4,65} \text{ mol L}^{-1}$, effectivement négligeable devant c_2 . On en déduit, par exemple par la condition d'équilibre $Q_r = \beta_2^{\text{Ni}}$, la valeur de la concentration résiduelle en ligand puis la valeur du pL, égale à 13,1 – résultat qui confirme bien la prévision d'un état final dans la zone de prédominance commune des ions complexes NiL^{2+} et CuL^{2+} .

7.5 Formation ou dissolution d'espèces peu solubles

7.5.1 Préliminaires

On s'intéresse ici au cas de la mise en solution d'espèces chimiques peu solubles dans l'eau, par exemple de l'hexan-1-ol liquide $\text{ROH}(\ell)$, du chlorure d'argent solide $\text{AgCl}(\text{s})$, d'acétate d'argent solide $\text{AgOAc}(\text{s})$ ou de l'acide benzoïque solide $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$.

L'analyse de la solution aqueuse obtenue montre :

- dans le premier cas, l'unique présence de molécules d'hexan-1-ol solvatées, témoignant de l'absence de réaction chimique entre l'eau et le composé organique. La transformation se résume à la simple dispersion de molécules organiques dans l'eau ;
- dans le deuxième cas, l'existence d'ions argent et chlorure solvatés notés $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. La dissolution du chlorure d'argent solide s'accompagne de la dispersion des ions contenus dans le solide, sans autre réaction que la solvation d'iceux ;
- dans le troisième cas, l'existence d'ions argent solvatés $\text{Ag}^+(\text{aq})$, d'ions acétate solvatés $\text{AcO}^-(\text{aq})$ et de molécules d'acide acétique, elles-aussi solvatées $\text{AcOH}(\text{aq})$. La dissolution du solide se traduit par la dispersion des ions, leur solvation mais aussi une réaction chimique avec l'eau, de type acidobasique ;
- dans le dernier cas, l'existence de molécules d'acide benzoïque solvatées $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq})$ mais aussi d'ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ et d'ions benzoate solvatés $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq})$. La dissolution du solide se traduit ici aussi non seulement par la dispersion dans l'eau des entités constituant le solide et leur solvation, mais aussi par une réaction chimique d'icelles avec le solvant, là encore de type acidobasique.

Dans ces quatre cas, on définit dans un premier temps la **solubilité** de l'espèce peu soluble introduite : c'est la quantité maximale d'icelle que l'on peut dissoudre dans un volume donné d'un milieu donné. Elle représente aussi la quantité de solide (ou de liquide) dissoute (dans le volume de solution) à l'équilibre chimique établi avec ses propres constituants présents en solution. La solubilité s'exprime donc en mole par litre.

Ainsi, la solubilité de l'hexan-1-ol n'est rien d'autre que la concentration molaire d'hexan-1-ol en solution aqueuse, en présence d'hexan-1-ol liquide.

De même, la solubilité du chlorure d'argent solide dans l'eau pure est égale à la quantité de chlorure d'argent passée en solution dans un litre d'eau, ou à la concentration molaire des ions argent (ou des ions chlorure) lorsque l'équilibre entre le solide et la solution aqueuse est établi.

Dans le cas de l'acétate d'argent ou de l'acide benzoïque, c'est un peu plus compliqué : la solubilité de l'acétate d'argent est égale à la concentration en ions argent à l'équilibre entre la solution aqueuse et l'acétate d'argent solide, mais la conservation de la matière permet d'écrire la relation :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{AcOH}] + [\text{AcO}^-]$$

De même, la solubilité de l'acide benzoïque est égale à la somme des concentrations en acide benzoïque et en ions benzoate, en présence d'acide benzoïque solide :

$$s = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

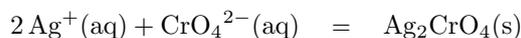
En revanche, dans tous les cas, si l'équilibre chimique entre l'espèce peu soluble et la solution aqueuse est établi, on écrira la condition d'équilibre entre les entités présentes dans le solide et **ces mêmes entités solvatées présentes dans la solution** sous la forme $Q_r = K^\circ$, soit, en supposant les solutions infiniment diluées et les espèces insolubles pures dans leur phase (donc d'activité unitaire) :

- dans le premier cas : $K^\circ = \frac{[\text{ROH}(\text{aq})]_{\text{éq}}}{c^\circ}$
- dans le deuxième cas : $K^\circ = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)$
- dans le troisième cas : $K^\circ = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) \left(\frac{[\text{AcO}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)$
- dans le dernier cas : $K^\circ = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq})]_{\text{éq}}}{c^\circ}$

Dans la suite de l'étude, nous nous limitons à l'analyse des systèmes constitués d'un solide ionique peu soluble (comme dans les deuxième et troisième situations évoquées ci-dessus). On peut alors considérer

que le cation et l'anion forment un complexe soit insoluble dans l'eau, soit peu soluble (au sens où une espèce de même formule brute peut exister en solution, en coexistence avec l'espèce insoluble). Nous nous limitons au cas des espèces solides et, dans ce document, totalement insolubles (il n'existe pas d'espèce de même formule brute soluble, en équilibre avec l'espèce solide ; la situation inverse pourra être étudiée en exercice ou en séance de travaux pratiques, par exemple dans le cas de l'étude de la solubilité du sulfate de calcium).

Par exemple, le chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ est un solide insoluble que l'on peut considérer comme un complexe formé d'ions argent Ag^+ et du ligand chromate CrO_4^{2-} . L'équation de formation du solide à partir de ses constituants s'écrit :



L'usage est ici plutôt de tabuler les constantes des équations de dissolution des solides que l'on appelle « produit de solubilité » de ceux-ci. Dans notre exemple, pour la réaction d'équation :



le *produit de solubilité* du chromate d'argent vaut $K_s = 1,0 \times 10^{-12}$ à $T = 298 \text{ K}$.

À l'équilibre chimique, donc dans une solution contenant des ions argent et des ions chromate, **en présence du solide** Ag_2CrO_4 , la condition d'équilibre s'écrit $Q_r = K_s$ soit, en se rappelant que l'activité d'un corps pur en phase solide est prise égale à l'unité et en supposant comme toujours la solution suffisamment diluée (les indices (aq) sont omis pour les espèces chargées, évidemment solubles) :

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)^2 \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)$$

Rappelons quelques points importants :

1. À la différence des transformations précédentes, la dissolution d'un solide dans l'eau peut donner lieu à une transformation totale. En effet, le système physicochimique est hétérogène et la quantité de matière de solide n'intervient pas dans le quotient réactionnel.
2. Dans une solution **stable** contenant les deux espèces solubles (le cation et le ligand), le quotient réactionnel (défini pour l'équation de dissolution du solide) ne peut excéder le produit de solubilité d'icelui. De deux choses l'une :
 - ou bien le quotient réactionnel est strictement inférieur au produit de solubilité et le solide est absent du milieu ;
 - ou bien le quotient réactionnel est égal au produit de solubilité et le solide est en équilibre avec la solution : l'équilibre chimique est établi.

Si le quotient réactionnel s'avère être supérieur au produit de solubilité, la solution est (thermodynamiquement) instable et il se forme du solide. Ainsi le quotient réactionnel diminue-t-il pour atteindre la valeur du produit de solubilité.

Évidemment, dans une solution initialement saturée du solide mais privée d'icelui par filtration, le quotient de réaction reste formellement égal au produit de solubilité du solide, bien que l'on ne puisse plus y définir l'activité dudit solide.

7.5.2 Formation ou dissolution de complexes insolubles

7.5.2.1 Diagramme de répartition (diagramme d'existence)

La différence essentielle avec les situations rencontrées dans la section précédente résulte de l'absence d'information sur la quantité de matière de solide dans le quotient réactionnel associé à la réaction de dissolution du solide.

Il en découle, pour le couple donneur / accepteur de ligand, l'existence d'une zone de pL pour laquelle le solide – donneur de ligand – n'existe pas en présence du cation – l'accepteur. C'est pourquoi le diagramme de répartition des espèces porte, selon l'usage, le nom de « diagramme d'existence », au sens où il existe une zone de valeurs de pL pour lesquelles le solide existe et une autre où il n'existe pas. En ce qui concerne le cation (l'accepteur), il est exclusif vis-à-vis du donneur dans la zone où celui-ci n'existe pas ; en revanche, dans la zone d'existence du solide, sa concentration molaire est inférieure à une « concentration de tracé » choisie arbitrairement – voire très inférieure si le produit de solubilité est très petit – loin de la frontière délimitant les deux zones.

La convention universellement adoptée consiste à écrire que, sur la frontière en question, il existe une quantité infinitésimale de solide, suffisante pour assurer l'établissement de l'équilibre chimique avec la solution mais négligeable devant la quantité de matière du cation. Ainsi la concentration en ce dernier est-elle connue, égale à une « concentration de tracé » c_T définie par l'opérateur. Le diagramme est donc, contrairement aux situations rencontrées pour les systèmes homogènes, dépendant des conditions opératoires. Une idée apparemment simple (et répandue) serait de prendre l'activité du cation égale à un mais le modèle des solutions diluées n'est alors plus vraiment applicable. Un compromis raisonnable entre théorie et pratique est de choisir l'activité a_T du cation égale à 10^{-2} ce qui autorise à prendre la concentration c_T d'icelui égale à $10^{-2} c^\circ$ avec une approximation raisonnable... Mais toute autre valeur peut être choisie : par exemple, dans les diagrammes potentiel – pH utilisés dans l'étude des phénomènes de corrosion, la concentration de tracé est souvent prise égale à $10^{-6} c^\circ$.

Dans l'exemple que nous avons choisi, si la concentration en ions argent est égale à $10^{-2} c^\circ$ dans une solution contenant des ions chromate, en présence d'une trace de solide l'équilibre chimique est établi dès que $Q_r = K_s$ soit dès que :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \geq 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{soit} \quad \text{pCrO}_4 \leq 8$$

En deçà de cette valeur de pCrO_4 , on se situe dans le domaine d'existence du solide et la concentration molaire en cation Ag^+ est d'autant plus faible qu'on s'éloigne de la frontière. Par exemple, pour $\text{pCrO}_4 = 2$ elle vaut $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Au delà de la frontière, le solide n'existe pas et l'on a affaire au domaine d'exclusivité du cation Ag^+ vis-à-vis du solide, en concentration c_T . La FIGURE 7.19 rassemble ces résultats.

Bien évidemment, il est aussi possible de tracer un diagramme avec, comme variable de contrôle, le pAg . En choisissant une concentration de tracé c_T en ligand égale à $10^{-2} c^\circ$, le diagramme de répartition prend la forme indiquée FIGURE 7.19.

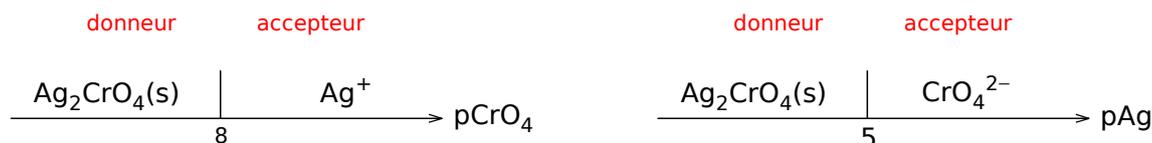


FIGURE 7.19 – Diagrammes de répartition des espèces pour le chromate d'argent, selon la variable de contrôle (concentration de tracé $10^{-2} c^\circ$)

7.5.2.2 Diagramme de force précipitante

NOTE – On peut introduire ce diagramme par analogie avec le diagramme de force acide ou le diagramme de force complexante, mais en pratique, il n'est pas d'une grande utilité et tant sa construction que son usage posent quelques difficultés conceptuelles.

Pour tracer le diagramme de pouvoir précipitant, nous utilisons les mêmes conventions. Si la particule échangée est le cation, il convient de considérer le couple $(\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-})$. Si la particule échangée est le ligand, le couple étudié est $(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})/2\text{Ag}^+)$. Selon la nature de la particule échangée, les diagrammes prennent les formes représentées sur la FIGURE 7.20, avec une concentration de tracé égale, dans chaque situation, à $10^{-2} c^\circ$.

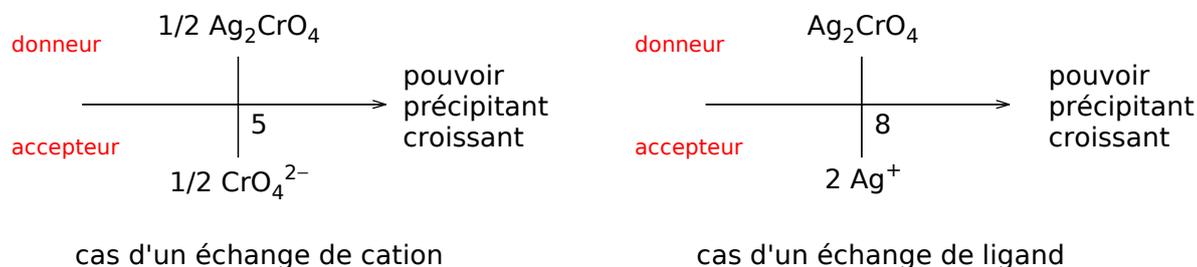


FIGURE 7.20 – Diagrammes de pouvoir précipitant (concentration de tracé $10^{-2} c^\circ$)

7.5.3 Étude d'un exemple : la méthode de MOHR

Le titrage des ions chlorure en solution aqueuse se réalise par addition d'une solution d'ions argent. Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent selon la réaction d'équation :



À la température $T = 298 \text{ K}$, nous prenons $\lg K^\circ = 10$.

La difficulté réside dans la détection de l'équivalence ; diverses méthodes sont proposées : suivi potentiométrique à intensité nulle par mesure de la tension entre une électrode d'argent et une électrode de référence, suivi conductimétrique et utilisation d'un indicateur de fin de titrage, le chromate d'argent, selon la méthode de MOHR (la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD est une autre méthode visuelle de détection de l'équivalence et repose sur un titrage indirect des ions chlorure). Dans cette dernière, des ions chromate sont introduits en faible quantité dans la solution d'ions chlorure à doser et l'équivalence est repérée par l'apparition du chromate d'argent de couleur rouge-brique (en pratique la solution devient orangée, du fait de la superposition de la couleur jaune due à la présence des ions chromate). Nous allons vérifier la validité de cette méthode dans la situation suivante du titrage d'un volume $V_0 = 0,10 \text{ L}$ de solution d'ions chlorure – de concentration molaire $c_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ – et d'ions chromate – de concentration molaire $c_1 = 0,000 10 \text{ mol L}^{-1}$ par une solution molaire de nitrate d'argent. Le volume à l'équivalence du titrage est $V_e = 1,0 \text{ mL}$, ce qui permet de négliger la dilution lors de l'ajout de la solution titrante.

Plaçons-nous dans un premier temps à l'équivalence et déterminons la composition du milieu réactionnel. Les ions argent sont introduits en défaut par rapport à l'ensemble des ligands, ils constituent donc la particule échangée. Les diagrammes d'existence et de pouvoir précipitant, avant toute réaction chimique, sont rassemblés sur la FIGURE 7.21.

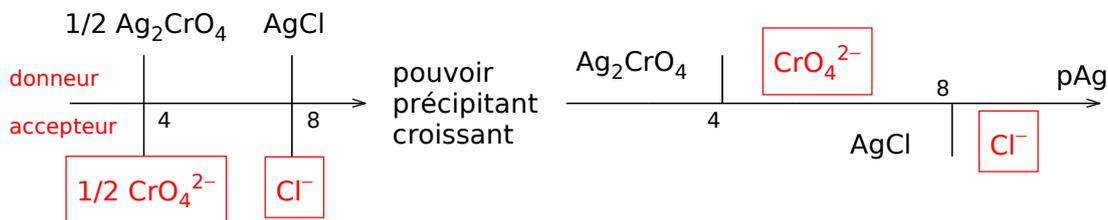


FIGURE 7.21 – Diagrammes de répartition et de pouvoir précipitant avant toute réaction, à l'équivalence du titrage des ions chlorure

Avant tout, il convient de vérifier que la formation des solides est thermodynamiquement possible, dans les conditions choisies : pour cela il suffit de former les quotients réactionnels associés aux équations des réactions de dissolution des solides et de les comparer aux produits de solubilité respectifs. Un calcul élémentaire montre qu'il en est ainsi pour la formation potentielle des deux sels d'argent.

Il est aussi possible d'observer, sur le diagramme de répartition des espèces, que le point « initial » – caractérisé par un $p\text{Ag} = 2$ – se situe bien dans les domaines d'existence des deux solides.

L'analyse du diagramme de pouvoir précipitant montre immédiatement que le meilleur accepteur de cation Ag^+ est l'ion chlorure. Il s'ensuit que la réaction prépondérante a pour équation :



La transformation correspondante est donc totale et épuise les deux réactifs, introduits en même quantité. La solution équivalente contient donc $1,0 \text{ mmol}$ de chlorure d'argent solide et des ions chromate en concentration c_1 .

Les nouveaux diagrammes sont tracés FIGURE 7.22.

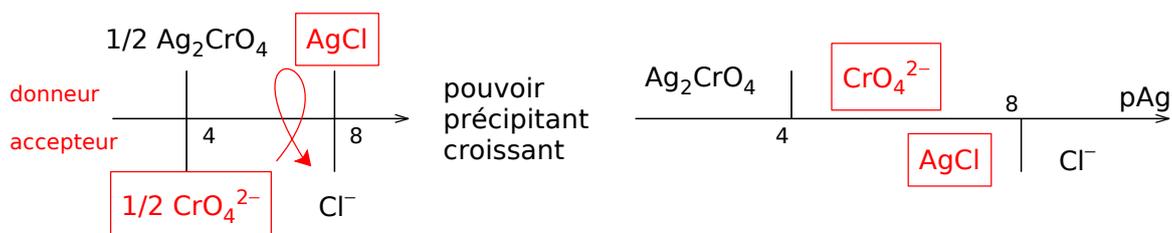


FIGURE 7.22 – Diagrammes de répartition et de pouvoir précipitant après précipitation totale des ions chlorure

⚡ REMARQUE – En toute rigueur, il faudrait tenir compte du fait que la frontière délimitant les domaines de répartition des espèces chlorées a été modifiée. En oubliant temporairement la présence des ions chromate, on peut aisément vérifier qu'en réalité, la formation du chlorure

d'argent n'a pas été totale mais qu'il reste, en solution, une concentration en ions chlorure (et en ions argent) définie par les relations :

$$Q_r(\text{AgCl}) = K_s(\text{AgCl(s)}) \quad \text{et } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \text{soit } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-5}c^\circ$$

Dans ces conditions, le chlorure d'argent ne recommence à précipiter (sous le seul effet de la réaction de combinaison des ions le constituant) qu'en deçà de $p\text{Ag} = 5$. De même, l'abscisse de la position du couple $(\text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ est déplacée de $p\text{Ag} = 8$ à $p\text{Ag} = 5$. Mais, ce qui est l'essentiel, les conclusions qualitatives issues de l'analyse du diagramme ne sont pas modifiées car les positions des deux frontières ne peuvent s'inverser !

Nous verrons d'ailleurs, une fois introduites les notions fondamentales de thermodynamique d'évolution des systèmes chimiques, qu'un raisonnement rigoureux permet de valider l'usage de ces diagrammes.

Nous observons sur le diagramme de répartition des espèces qu'aucune transformation chimique ne vient perturber la composition du système puisque la formation du chromate d'argent est impossible, avec un $p\text{Ag} = 5$. Le diagramme de pouvoir précipitant confirme cette prévision : ici aucune réaction chimique ne peut avancer. En effet, la réaction chimique qui *pourrait* avancer aurait pour équation :



de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{K_s(\text{AgCl})}{(K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4))^2} = 10^{-4}$.

Le quotient réactionnel, calculé avant toute réaction chimique et dans les conditions où le chlorure d'argent est en équilibre avec ses ions ($[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-5}c^\circ$), a pour valeur $Q_r = 10^{-3}$. Il est donc supérieur à la constante d'équilibre, ce qui permet d'affirmer que la réaction chimique devrait avancer dans le sens indirect, donc consommer la trace de chromate d'argent nécessairement présente pour effectuer le calcul du quotient de réaction. Cela revient donc à dire que le système chimique n'évolue pas.

On peut aussi vérifier que le quotient réactionnel pour la dissolution du chromate d'argent, dans les conditions du système ($p\text{Ag} = 5$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-4}c^\circ$), est inférieur au produit de solubilité de ce solide.

Cherchons maintenant pour quelle quantité d'ions argent introduits apparaît le chromate d'argent solide. Ce phénomène se produit dès que le quotient réactionnel Q_r pour l'équation précédente atteint la constante d'équilibre correspondante, ce qui permet de calculer la valeur de la concentration en ions chlorure, puis celle de la concentration en ions argent dans la solution – en utilisant la condition d'équilibre relative au chlorure d'argent, toujours établie –, soit $[\text{Ag}^+]_{\text{lim}} = 10^{-4}c^\circ$ et, enfin, la quantité de matière d'ions argent ajoutée par rapport à l'équivalence pour atteindre cette valeur critique soit $9\mu\text{mol}$ ou encore 9 microlitres de solution molaire de nitrate d'argent.

Il est donc clair qu'à la première goutte versée au delà de l'équivalence, le chromate d'argent apparaît, ce qui montre qu'en l'absence de toute autre réaction chimique parasite qui viendrait consommer soit les ions chromate, soit les ions argent, la détection de l'équivalence est excellente.

7.6 Transformations mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction

7.6.1 Préliminaires

Il s'agit ici de transformations chimiques mettant en jeu le transfert d'électron(s) entre un donneur (un réducteur) et un accepteur (un oxydant), comme dans l'oxydation des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide, selon la réaction d'équation :



ou l'oxydation du diphenylméthanol en benzophénone par les ions hypochlorite dans l'acide acétique, selon la réaction d'équation :

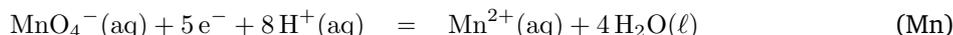


Quel que soit le mécanisme de la transformation, il est toujours possible d'écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction comme une combinaison linéaire de deux demi équations d'échange d'électron(s) entre

deux couples oxydoréducteurs : $(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$ et $(\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq}))$, constitués chacun d'un donneur d'électrons (le réducteur) et d'un accepteur (l'oxydant). Ainsi, l'équation d'oxydation des ions fer(II) est combinaison linéaire des deux demi équations :



et



sous la forme : $(\text{RO1}) = (\text{Mn}) - 5 \times (\text{Fe})$

La notation « e^- » prête souvent à confusion, puisqu'elle peut désigner aussi bien la particule transférée entre le donneur et l'accepteur, sans existence réelle dans le système, que l'électron présent dans un conducteur métallique qui, lui, est physiquement transféré du circuit extérieur vers l'espèce à réduire ou de l'espèce à oxyder vers le conducteur métallique, ou encore un électron solvaté dont la durée de vie dans une solution aqueuse est tellement brève, de l'ordre de quelques picosecondes, que cette espèce est considérée comme inexistante dans le milieu.

NOTE – Dans l'ammoniac liquide, à une température de -50°C , les métaux alcalins se dissolvent en donnant des solutions d'électrons solvatés et de cations métalliques, stables plusieurs heures. Au bout d'un certain temps, les électrons réduisent l'ammoniac pour donner du dihydrogène et des ions amidure.

La grandeur thermodynamique qui permet la prévision du sens de la réaction chimique faisant intervenir deux couples oxydoréducteurs est le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction E , calculé par la formule de NERNST. Pour le couple symbolique (Ox/Red), de demi équation :



son expression fait intervenir les activités des espèces, la constante de FARADAY \mathcal{F} et le potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(T)$ sous la forme :

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

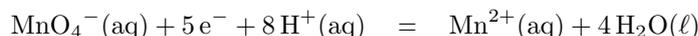
ou encore, en posant $\alpha(T) = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$: $E = E^\circ(T) + \frac{\alpha(T)}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$

⚡ REMARQUE – Certains auteurs proposent une formulation astucieuse de la formule de NERNST, évitant le moindre effort de mémoire (observons que, par rapport à l'écriture classique d'un quotient réactionnel relatif à une équation de réaction, l'argument du logarithme est inversé dans l'écriture classique de la dite formule). Ils proposent donc d'introduire le nombre stœchiométrique **algébrique** ν_e de l'électron dans la formule donnant le potentiel de NERNST, ce qui permet d'écrire la formule éponyme à l'aide d'un « quotient de demi réaction », formulé comme dans l'équation d'une réaction chimique habituelle.

On obtient ainsi pour une demi réaction quelconque :

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT}{\nu_e \mathcal{F}} \ln \prod_{i, \text{ph. cond.}} a_i^{\nu_i} \prod_{j, \text{ph. gaz}} \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)^{\nu_j}$$

Par exemple, pour la demi équation écrite dans le sens (usuel) de la réduction :



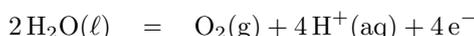
on obtient :

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT}{(-5)\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{h^8 [\text{MnO}_4^-]}$$

qui redonne bien l'expression usuelle, après passage au logarithme décimal :

$$E = E^\circ(T) + \frac{\alpha(T)}{5} \lg \frac{h^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

De même, pour la demi équation d'oxydation de l'eau en dioxygène, écrite sous la forme :



la formule de NERNST s'écrit :

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT}{(+4)\mathcal{F}} \ln h^4 \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}$$

qui est exactement l'expression usuelle, après passage au logarithme décimal :

$$E = E^\circ(T) + \frac{\alpha(T)}{4} \lg h^4 \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}$$

À $T = 298 \text{ K}$, on prendra $\alpha = 0,060 \text{ V}$ pour la simplicité des calculs. Les potentiels standard sont tabulés et calculés en référence au potentiel standard du couple $(\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g}))$ dont la valeur est prise arbitrairement nulle à toute température.

CONDITION D'ÉVOLUTION

On démontre dans le cours de thermodynamique, et nous l'admettons volontiers pour l'instant, que l'oxydant Ox_1 réagit favorablement avec le réducteur Red_2 pour donner la forme réduite Red_1 et la forme oxydée Ox_2 si le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction E_1 du couple $(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)$ est supérieur au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction E_2 du couple $(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2)$.

On voit immédiatement poindre de nombreuses difficultés... Comment en particulier, calculer le potentiel E_i lorsque l'on n'introduit en solution aqueuse que deux des espèces sur les quatre ? Comment tenir compte des propriétés oxydoréductrices du solvant (l'eau est oxydable en dioxygène et réductible en dihydrogène) ? En outre, les facteurs cinétiques sont très souvent prépondérants et les prévisions fondées sur une analyse thermodynamique des phénomènes sont fréquemment mises en défaut.

En raison de ces difficultés, l'usage est, quand l'écart entre les potentiels standards des deux couples oxydoréducteurs est suffisant – typiquement supérieur à $0,3 \text{ V}$ – de considérer, pour la prévision du sens de la réaction, uniquement les potentiels standard des couples §. Cette approximation est en général suffisante puisque, dans ses conditions d'application, la valeur de la différence des potentiels standards est, en valeur absolue, largement supérieure à la différence des termes logarithmiques.

§ Si cette condition n'est pas réalisée, il convient de traiter le système avec les outils usuels : calcul de la constante d'équilibre, paramétrage de l'état final, calcul de l'avancement à l'équilibre chimique et comparaison de celui-ci à l'avancement maximal.

ATTENTION ! Si le potentiel du couple oxydoréducteur dépend du pH de la solution, ou de la concentration d'une autre espèce – agent de complexation ou de précipitation –, la grandeur pertinente est le « potentiel standard apparent » calculé pour une valeur donnée de la variable de contrôle, en prenant égales à un les activités de l'oxydant et du réducteur du couple. Ainsi retiendra-t-on pour le couple $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$, à $T = 298 \text{ K}$, la valeur $E_{\text{Fe}}^\circ = 0,77 \text{ V}$ et, pour le couple $[\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})]$ la grandeur dépendant du pH de la solution : $E_{\text{Mn}}^{\circ \text{app}} = E_{\text{Mn}}^\circ - \frac{8}{5} \alpha \text{pH}$ avec, à $T = 298 \text{ K}$, $E_{\text{Mn}}^\circ = 1,51 \text{ V}$.

Il est aussi possible, moyennant l'utilisation de conventions de tracé à préciser, de construire un diagramme de répartition des espèces en fonction de la valeur du potentiel d'oxydoréduction qui pourrait être imposé à la solution, soit par un conducteur métallique qui y serait immergé, soit par un « tampon de potentiel ». Pour les deux couples précédemment considérés, à $T = 298 \text{ K}$ et à $\text{pH} = 1$, les diagrammes de force oxydante et de répartition des différentes espèces en fonction du potentiel de la solution sont présentés FIGURE 7.23. Ils montrent tous les deux que la réaction chimique qui a lieu entre les ions fer(II) et les ions permanganate est thermodynamiquement favorable (les ions permanganate sont plus oxydants que ne le sont les ions fer(III)).

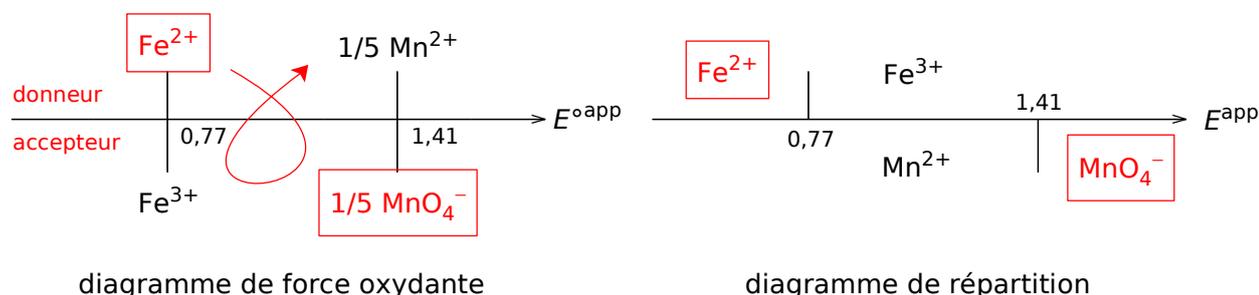


FIGURE 7.23 – Diagrammes de répartition et de force oxydante

Bien noter l'utilisation du couple $(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \frac{1}{5} \text{Mn}^{2+}(\text{aq}))$ dans le diagramme de force oxydante, de sorte qu'il n'y ait qu'un seul électron transféré entre les deux espèces et que la réaction chimique entre les espèces des deux couples corresponde au transfert d'une mole d'électrons par mole d'avancement.

Pour déterminer l'état final du système, il nous faut connaître la constante d'équilibre de l'équation de réaction. Pour ce faire, nous écrivons l'unicité du potentiel dans la solution à l'équilibre chimique, ce qui permet de trouver une relation entre le quotient de réaction à l'équilibre chimique (donc la constante thermodynamique d'équilibre) et les potentiels standard (éventuellement apparents) des deux couples. Il

vaut mieux reprendre le calcul dans chaque situation plutôt que d'apprendre par cœur une quelconque relation et risquer de se tromper de signe !

➤ REMARQUE – Une fois le cours de thermodynamique de l'oxydoréduction étudié, nous disposerons d'une meilleure méthode, fondée sur l'utilisation uniquement de grandeurs standard et de combinaisons linéaires d'équations ou de demi équations, pour obtenir l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard des couples mis en jeu dans la transformation.

7.6.2 Étude d'un exemple

Considérons un volume $V_0 = 0,10\text{ L}$ d'une solution contenant, à la préparation :

- des ions fer(II) notés Fe^{2+} , à la concentration $c_1 = 0,010\text{ mol L}^{-1}$;
- des ions thallium(I) notés Tl^+ , à la concentration $c_1 = 0,010\text{ mol L}^{-1}$;
- des ions hydrogène assurant un pH constant égal à 0.

Déterminons la composition du milieu lorsque des ions cérium(IV) notés Ce^{4+} ont été ajoutés, en quantité $n = 2,0\text{ mmol}$, sans variation appréciable de volume. Les potentiels standards d'oxydoréduction des couples utiles sont rassemblés dans le tableau 7.4. On néglige toute autre réaction que celle faisant intervenir les espèces apportées, notamment l'oxydation du solvant, cinétiquement lente. La solution est considérée comme suffisamment diluée.

TABLEAU 7.4 – Potentiels standard d'oxydoréduction, à $T = 298\text{ K}$

Couple	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Tl}^{3+} / \text{Tl}^+$	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° / V	0,69	1,21	1,44	1,23

NOTE – La valeur 0,69 V pour le potentiel standard du couple fer(III) / fer(II) est relative à des ions dissous dans une solution d'acide sulfurique. Les espèces prédominantes sont des complexes sulfatofer et non les ions aquofer, d'où la différence par rapport à la valeur tabulée (0,77 V).

Le diagramme de force oxydante et le diagramme de prédominance relative des espèces (ici, elles sont toutes solubles), tracés FIGURE 7.24, montrent que la réaction la plus favorable entre les espèces apportées (celle qui fait intervenir le plus fort oxydant apporté sur le plus fort réducteur apporté) a pour équation :



combinaison linéaire des deux demi équations :

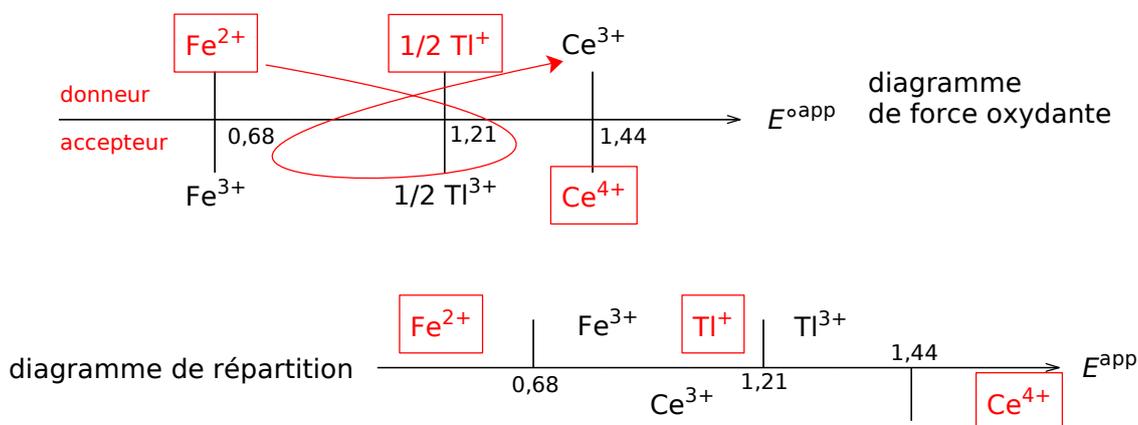


FIGURE 7.24 – Diagrammes de répartition et de force oxydante

En écrivant l'unicité du potentiel d'une solution contenant, à l'équilibre, les deux couples oxydoréducteurs correspondants, il vient aisément la relation (les indices « éq » sont omis) :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Fe}}^\circ + \alpha \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Ce}}^\circ + \alpha \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

soit :

$$\lg K_1^\circ = \frac{E_{\text{Ce}}^\circ - E_{\text{Fe}}^\circ}{\alpha} \quad \text{et, numériquement : } K_1^\circ = 10^{12,5}$$

La transformation est donc totale et épuise le réactif limitant, soit les ions fer(II). La solution équivalente contient donc :

- des ions fer(III) à la concentration $c_1 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$;
- des ions thallium(I) à la concentration c_1 ;
- des ions cérium(III) à la concentration c_1 ;
- des ions cérium(IV) à la concentration c_1 ;
- des ions hydrogène assurant un pH constant égal à 0.

Les nouveaux diagrammes, tracés FIGURE 7.25, montrent que la réaction la plus favorable entre les espèces apportées a pour équation :



combinaison linéaire des deux demi équations :

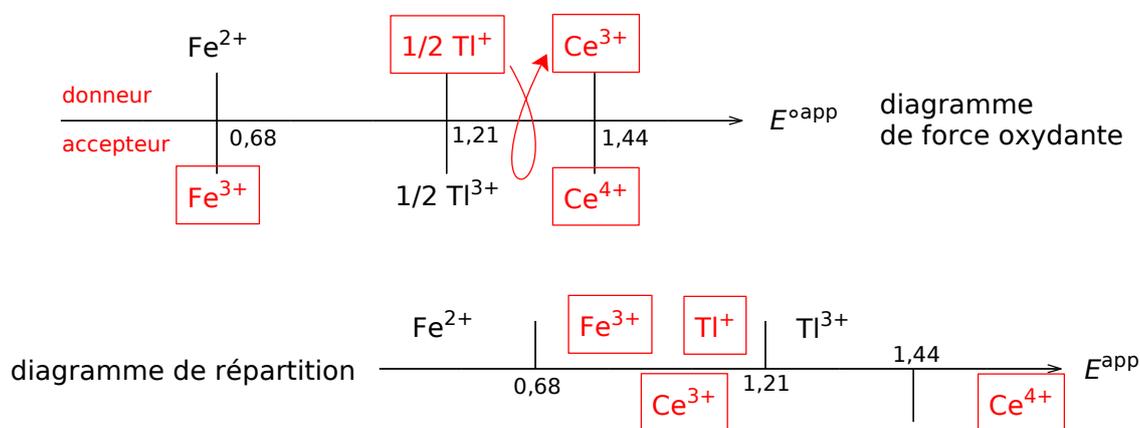
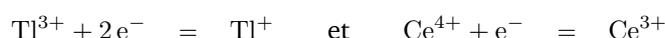


FIGURE 7.25 – Diagrammes de répartition et de force oxydante, une fois le fer(II) épuisé

La constante d'équilibre se calcule comme précédemment et vaut $K_2^\circ = 10^{3,8}$. La transformation est réputée totale et épuise le réactif limitant (les ions cérium(IV)), d'autant que ces derniers sont en défaut par rapport aux ions thallium(I) ; la solution équivalente a pour composition :

- des ions fer(III) à la concentration $c_1 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$;
- des ions thallium(I) à la concentration $c_1/2$;
- des ions thallium(III) à la concentration $c_1/2$;
- des ions cérium(III) à la concentration $2c_1$;
- des ions hydrogène assurant un pH constant égal à 0.

Les nouveaux diagrammes, représentés FIGURE 7.26, montrent que la solution ne subit plus aucune transformation qui modifie notablement sa composition.

La seule réaction qui peut modifier les quantités des espèces présentes a pour équation :



Elle est *a priori* peu avancée et nous nous contentons de cette observation. Le potentiel final est égal au potentiel de chacun des couples oxydoréducteurs, par exemple celui de $\text{Tl}^{3+} / \text{Tl}^+$ soit 1,21 V.

7.7 Systèmes complexes

Considérons dans cette section des transformations où se réalisent simultanément des réactions chimiques de nature différente.

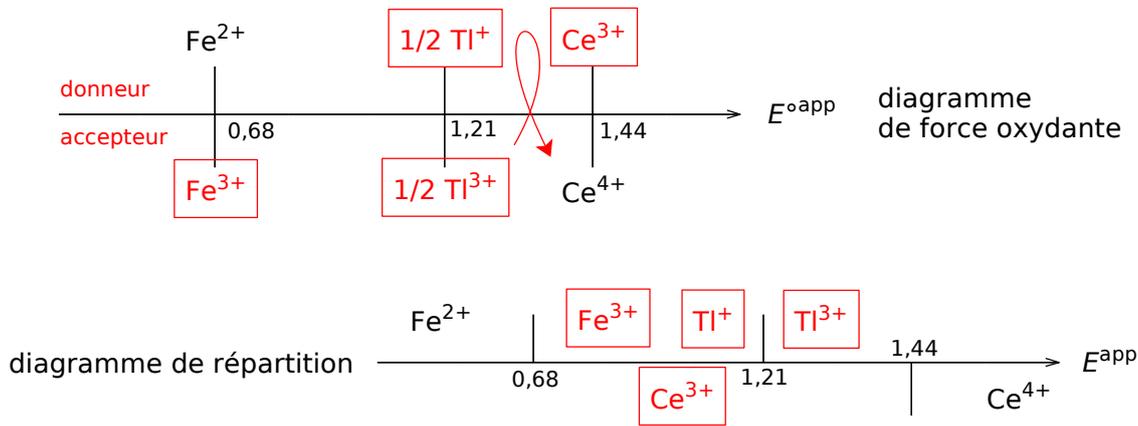
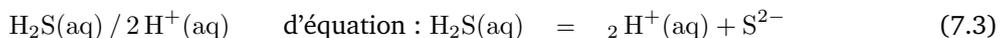
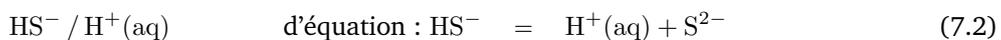
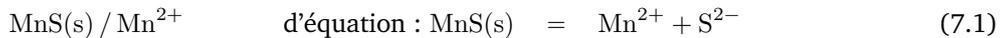


FIGURE 7.26 – Diagrammes de répartition et de force oxydante dans la solution équivalente finale

7.7.1 Dissolution du sulfure de manganèse en milieu acide

L'expérience montre que le sulfure de manganèse $MnS(s)$ est un solide peu soluble dans l'eau ($pK_s = 9,6$ à $T = 298 K$) mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique molaire. Seuls les ions sulfure $S^{2-}(aq)$ sont susceptibles d'interagir directement avec les ions hydrogène puisqu'ils interviennent comme base dans le couple acidobasique ($HS^-(aq) / S^{2-}(aq)$). On suppose comme toujours la solution aqueuse suffisamment diluée. Est-il possible d'identifier une réaction prépondérante pour traduire la transformation chimique étudiée ?

Le sulfure de manganèse, les ions hydrogénosulfure HS^- et le sulfure d'hydrogène dissous H_2S sont des donneurs d'ion sulfure alors que les ions hydrogène $H^+(aq)$ et les ions manganèse Mn^{2+} en sont des accepteurs. Les différents couples sont :



Les diverses constantes d'équilibre se calculent aisément à l'aide des données (voir section 3 pour les pK_a des couples acidobasiques), par combinaison linéaire des équations correspondantes. Pour définir le pouvoir précipitant, caractérisant l'aptitude au transfert d'ions sulfure pour le premier couple, on choisit une concentration en ions manganèse égale à $10^{-2} c^\circ$. Le diagramme de prévision est alors tracé FIGURE 7.27.

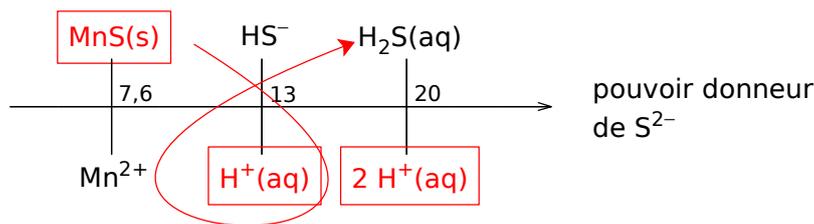
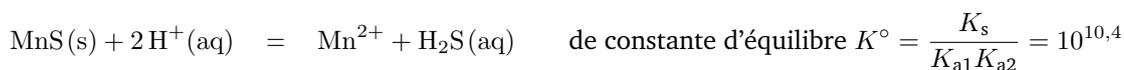


FIGURE 7.27 – Diagrammes de prévision d'évolution pour la dissolution du sulfure de manganèse en milieu acide

Il montre que la réaction la plus favorable entre le donneur et l'accepteur apportés a pour équation :



Dans une solution de $pH = 0$, à l'équilibre chimique, les concentrations en ions manganèse et en sulfure d'hydrogène dissous sont égales. La condition d'équilibre $Q_r = K^\circ$ conduit à une concentration en ions manganèse égale à $10^{5,2}$, ce qui montre que toute quantité raisonnable de sulfure de manganèse introduite dans un litre d'acide chlorhydrique molaire s'y dissout totalement.

On vérifie aisément qu'à ce pH , les concentrations molaires des autres espèces sulfurées sont totalement négligeables devant la concentration en sulfure d'hydrogène dissous, ce qui valide le statut de réaction prépondérante à la réaction envisagée.

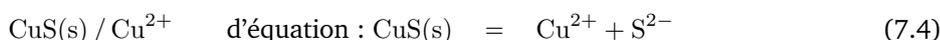
7.7.2 Titrage d'une solution d'ions cuivre(II) par une solution d'ions hydrogénosulfure

Une solution de nitrate de cuivre(II) – volume $V_0 = 0,10$ L; concentration molaire c_0 en ions cuivre(II) égale à $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ – est titrée par une solution molaire d'hydrogénosulfure de sodium. Soient v et n respectivement le volume de titrant et la quantité d'ions hydrogénosulfure introduits dans le becher de titrage. On cherche à déterminer les espèces présentes dans le becher en fonction de v et leurs quantités de matière / concentrations molaires, ainsi que le pH de la solution.

L'expérience montre que le sulfure de cuivre(II) CuS(s) précipite dès la première goutte de titrant ajoutée. Le produit de solubilité K_s de CuS(s) est pris égal à 10^{-35} à $T = 298$ K. La solution contenue dans le becher est supposée suffisamment diluée.

Une analyse rapide montre que le sulfure de cuivre(II) précipite dans le becher, dès la première goutte de titrant introduit (il suffit qu'il y ait une concentration apportée en ions sulfure supérieure à $10^{-33} \text{ mol L}^{-1}$!). Il est donc nécessaire de faire intervenir la formation du solide.

De nouveau, il s'agit de déterminer – si cela est possible – la réaction prépondérante entre les espèces apportées dans les différentes phases du titrage. Pour cela, nous pouvons comme dans l'exemple précédent, considérer que les transformations mettent en jeu, dans un premier temps, un échange d'ions sulfure entre deux couples donneur / accepteur :



Pour définir le pouvoir précipitant, caractérisant l'aptitude au transfert d'ions sulfure pour le premier couple, on choisit une concentration en ions cuivre égale à $10^{-2} c^\circ$. Le diagramme de prévision est alors tracé FIGURE 7.28.

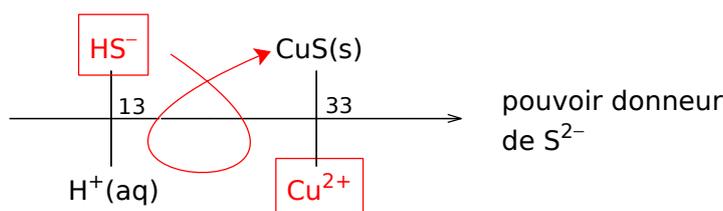
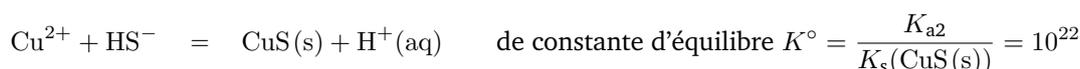


FIGURE 7.28 – Diagrammes de prévision d'évolution pour le titrage des ions cuivre(II) par les ions HS^-

Il montre que la réaction entre le donneur et l'accepteur apportés a pour équation :

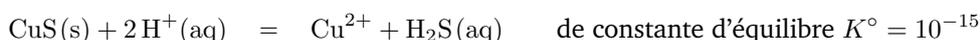


La transformation correspondante est donc totale et épuise le réactif limitant, dans un premier temps ($v \leq v_1 = 1,0$ mL) l'ion hydrogénosulfure. On pose $a = 1,0$ mmol et $x = v/v_1$. La composition du becher est donnée dans le tableau 7.5.

TABLEAU 7.5 – Composition de la solution pour $x \leq 1$

espèce	Cu^{2+}	HS^-	$\text{H}^+(\text{aq})$	CuS(s)
Quantité apportée	a	ax	0	0
Quantité à l'équilibre	$a(1-x)$	0^+	ax	ax

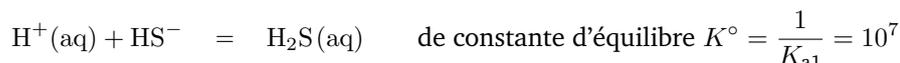
Pour $v = v_1$ le becher contient donc une millimole de sulfure de cuivre(II) et une millimole d'ions hydrogène. En négligeant la dilution, on calcule la valeur du pH, égale à 1. Dans ces conditions, on peut vérifier que la réaction prépondérante (pratiquement pas avancée) a pour équation :



et donc d'avancement volumique de l'ordre de $10^{-7,5} \text{ mol L}^{-1}$: on peut raisonnablement considérer que les quantités indiquées dans le tableau 7.5 sont inchangées ! Le volume v_1 représente donc le volume de première équivalence.

Pour $v > v_1$ tout se passe comme si on ajoutait des ions hydrogénosulfure (quantité $(n - a)$) à une solution contenant une quantité a d'ions hydrogène. Il s'agit alors d'un simple problème de titrage acidobasique et donc, d'échange de protons. On vérifie aisément que :

— pour $v_1 < v \leq v_2 = 2v_1$, la réaction prépondérante unique a pour équation :

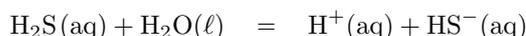


La transformation correspondante est donc totale et épuise les ions hydrogénosulfure, réactif en défaut. La composition de la solution est donnée par le tableau 7.6.

TABLEAU 7.6 – Composition de la solution pour $1 < x \leq 2$

espèce	Cu^{2+}	HS^-	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{CuS}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$
Quantité apportée	a	ax	0	0	0
Quantité à l'équilibre	0	0^+	$a(2 - x)$	a	$x - 1$

La seule réaction qui pourrait avancer a pour équation :



Son avancement est très faible et nous le négligeons même au voisinage immédiat de la seconde équivalence ($x = 2$, ici).

— pour $v = v_2$, la solution équivalente contient, comme espèces apportées, uniquement du sulfure de cuivre(II) totalement (ou presque !) insoluble et une quantité a de sulfure d'hydrogène dissous. On calcule aisément son pH, imposé par la réaction précédente, très faiblement avancée. On trouve $\text{pH} = 5$.

— pour $v > v_2$, la solution équivalente contient, comme espèces apportées, du sulfure de cuivre(II) totalement (ou presque !) insoluble, du sulfure d'hydrogène dissous (en quantité a) et des ions hydrogénosulfure en quantité $(n - 2a)$. Il ne se passe plus rien et le pH de la solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \lg \frac{n - 2a}{a}$$

Nous laissons le soin au lecteur de vérifier qu'une simulation informatique confirme parfaitement les raisonnements effectués.

*
* *