

**UNE PRESENTATION « UNITAIRE » DES TRANSFERTS PARTICULAIRES EN SOLUTION AQUEUSE**

**J.P. FOULON**  
 Lycée Henri IV  
 23, rue Clovis  
 75 231 Paris Cedex 05

**A. JARDY**  
 ESPCI  
 12, rue Vauquelin  
 75 231 Paris Cedex 05

**T. ZOBIRI**  
 ENCPB  
 11, rue Pirandello  
 75013 Paris

**J.C. DAVID**  
 ENSMIC  
 16, rue N. Fortin  
 75013 Paris

### INTRODUCTION :

Le but de l'article est d'abord de rappeler (1) les bases de la méthode de la réaction prépondérante abordée dès la classe de terminale S (2) dans les nouveaux programmes, concernant les phénomènes acido-basiques, et de préciser les limites de cette présentation.

Ensuite on généralise la méthode aux phénomènes d'oxydo-réduction, de complexation et de précipitation. Enfin les études de cas mettant en oeuvre différents types de transferts particuliers simultanés sont évoqués.

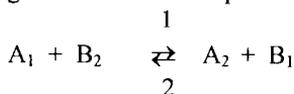
Dans l'ensemble de l'article on assimile activité et concentration des espèces dissoutes, car on suppose les solutions diluées.

## 1. PHENOMENES ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE:

On suppose connues les définitions des acides et des bases selon Brønsted et les constantes d'équilibre  $K_a$  des couples acido-basiques.

### 1.1 Préviation d'une réaction acido-basique:

Soit une solution aqueuse mettant en jeu un acide  $A_1$  et une base  $B_2$ . Peut-on envisager la réaction chimique d'équation-bilan :



Cette réaction conduit à un équilibre ; la question est : y a-t-il un sens prépondérant dans cette réaction de transfert de proton ?

Pour cela on peut classer par exemple les couples acido-basiques selon leur valeur décroissantes de  $pK_a$ , à l'aide d'une échelle de pH comme suit :

Bases de plus en plus fortes		
	↑ pH	pKa
B	A	
<u>OH<sup>-</sup></u>	<u>H<sub>2</sub>O</u>	14
<u>B<sub>2</sub></u>	A <sub>2</sub>	pKa <sub>2</sub>
B <sub>1</sub>	<u>A<sub>1</sub></u>	pKa <sub>1</sub>
<u>H<sub>2</sub>O</u>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0
		Acides de plus en plus forts

Pour les couples acido-basiques envisagés, l'échelle est construite pour des concentrations unitaires de  $H_3O^+$  et  $OH^-$  et des autres espèces dissoutes, l'activité de l'eau étant prise égale à 1.

L'état initial du système est décrit par les espèces  $A_1$ ,  $B_2$ ,  $H_2O$ , avant toute dissociation acido-basique, et sont soulignées ci-dessus.

La réaction qui a lieu met en jeu l'acide le plus fort et la base la plus forte. La réaction prépondérante (notée R.P.) est donc:



$$K_{RP} = K_{a1} / K_{a2}$$

La réaction se produit dans le sens 1 si l'acide 1 est plus fort que l'acide 2. On remarque que  $\log K_{RP} = \Delta pK_{a1,2} > 0$  donc  $K_{RP1} > 1$  et  $pK_{a2} > pK_{a1}$

1.2 Une étude de cas : les ions du soufre (3) :

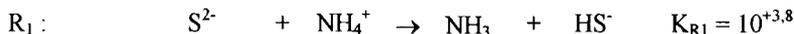
1.2.1 1°) pH d'une solution aqueuse de sulfure d'ammonium ( $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ )

Les couples acido-basiques sont classés comme suit :

	↑	pH	pK a
<u>OH<sup>-</sup></u>	H <sub>2</sub> O		14
<u>S<sup>2-</sup></u>	HS <sup>-</sup>		13
NH <sub>3</sub>	<u>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></u>		9,2
HS <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S		7
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		0

Les espèces soulignées en trait plein laissent prévoir une réaction R1 quasi-totale:

La réaction prépondérante est :



état initial	$C_0$	$2C_0$	0		
état d'équilibre		$C_0$	$C_0$	$C_0$	

L'état équivalent est : NH<sub>3</sub> ( $C_0$ ), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ( $C_0$ ), HS<sup>-</sup> ( $C_0$ ). La réaction de contrôle du pH est celle qui met en jeu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et HS<sup>-</sup> selon :



C'est en effet la moins défavorable de toutes celles que l'on peut écrire.

L'étude de la réaction conduit à écrire:

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+	HS <sup>-</sup>	↔	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	+	H <sub>2</sub> S
état initial	$C_0$		$C_0$		$C_0$		0
état d'équilibre	$C_0 - x$		$C_0 - x$		$C_0 + x$		x

$[\text{NH}_3] = C_0 + x$

$[\text{NH}_4^+] = C_0 - x$

$[\text{HS}^-] = C_0 - x$

$[\text{H}_2\text{S}] = x$

Donc :  $10^{-2,2} = x(C_0 + x)/(C_0 - x)^2 \approx x/C_0$  donc  $x \approx 10^{-2,2} C_0$

Ce qui n'entraîne pas de modification du pH, tant que  $C_0$  n'est pas trop grand.

Le pH est identique à celui d'une solution équimolaire d'ammoniac et d'ammonium soit  $\text{pH} = 9,2$ .

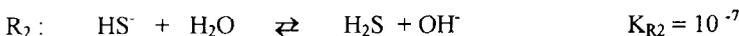
On vérifie à l'aide des zones de prédominance que  $\text{HS}^-$  est bien l'espèce majoritaire des ions du soufre !

### 1.2.2 Limites du modèle :

pH d'une solution aqueuse d'hydrogénosulfure de sodium de concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les couples acido-basiques à envisager sont classés comme suit :

	↑ pH	pKa
$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	14
$\text{S}^{2-}$	<u><math>\text{HS}^-</math></u>	13 (pKa <sub>2</sub> )
<u><math>\text{HS}^-</math></u>	$\text{H}_2\text{S}$	7 (pKa <sub>1</sub> )
<u><math>\text{H}_2\text{O}</math></u>	$\text{H}_3\text{O}^+$	0

Il n'y a pas vraiment ici de réaction prépondérante : il y a en fait deux réactions qui peuvent être écrites :



Un calcul complémentaire s'impose:

Les deux équations (R<sub>1</sub>) et (R<sub>2</sub>) conduisent au bilan :

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

De plus l'utilisation des constantes d'acidité des espèces du soufre et l'hypothèse chimique que les réactions (R<sub>1</sub>) et (R<sub>2</sub>) sont peu avancées ( $[\text{HS}^-] = C_0$ ) permettent d'en déduire :

$$h \cdot C_0 / K_{a1} = K_{a2} \cdot C_0 / h + K_e/h \quad \text{en notant } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

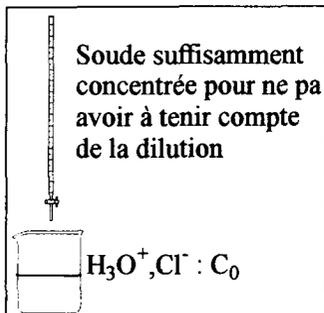
et de calculer le pH de la solution ( $\approx 9,5$ )

On vérifie bien là que  $\text{HS}^-$  est l'espèce majoritaire du soufre.

**1.3 Dosages acido-basiques :**

**1.3.1 Introduction : dosage Acide fort -Base forte.**

Soit le problème schématisé comme suit :



	↑ pH	pK
OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	14
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0

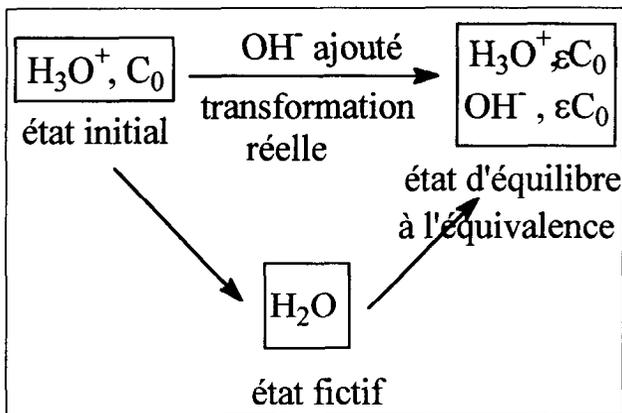
Deux questions peuvent se poser :

- si l'équivalence théorique est toujours définie (quantité de matière ajoutée du titrant égale à la quantité de matière consommée du réactif à titrer)
- encore faut-il que sa détection soit possible expérimentalement.

Les couples acide-base à envisager sont OH<sup>-</sup> / H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O / H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et la réaction de dosage (R.D.) est alors :

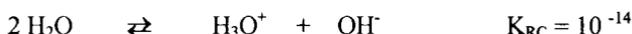


On peut considérer (4) l'équivalence comme l'état d'équilibre du système qui peut être obtenu par l'intermédiaire d'un état fictif, selon la manière suivante :



A l'équivalence si tout était parfait (dosage total : R.D.) il n'y aurait plus que des molécules d'eau non dissociées de  $H_2O$  (tout  $H_3O^+$  aurait été consommé par les  $OH^-$  ajoutés) : c'est l'état fictif intermédiaire.

En fait (en pratique) on envisage la réaction de contrôle du pH (notée R.C.) correspondant à la réaction d'auto-protolyse de l'eau, qui est la seule réaction acido-basique possible :



On retrouve alors bien évidemment que le pH vaut 7 puisque

$$[H_3O^+] = [OH^-] \text{ d'après R.C.}$$

### Limite du modèle :

Un dosage quantitatif ne correspond pas toujours à une grande valeur de la constante  $K_{RD}$  ; il faut à ce stade définir la notion de quantitatité ( $\epsilon$ ) qui est le rapport entre :

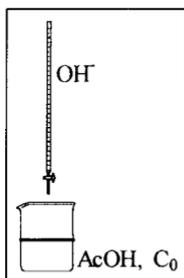
- la quantité de matière de l'espèce à doser réellement présente à l'équivalence.
- la quantité de matière initiale de cette même espèce.

Soit par conséquent :  $\epsilon = [H_3O^+] / C_0$  or  $[H_3O^+] = [OH^-]$

donc  $K_{RC} = 10^{-14} = (\epsilon C_0)^2$  soit  $\epsilon = 10^{-7} / C_0$

Si on veut effectuer un dosage quantitatif à 1% près ( $\epsilon < 10^{-2}$ ), il faut donc que l'acide fort à doser ne soit pas trop dilué, soit  $C_0 > 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

### 1.3.2 Dosage Acide faible - Base forte :

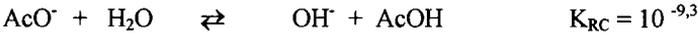


	↑ pH	pKa
$OH^-$	$H_2O$	14
$AcO^-$	$AcOH$	4,7
$H_2O$	$H_3O^+$	0

La réaction de dosage est :



A l'équivalence l'état fictif serait  $\text{AcO}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La R.C. est alors :



La quantitativité du dosage est égale à  $\epsilon$ , avec  $\epsilon = [\text{AcOH}] / C_0$

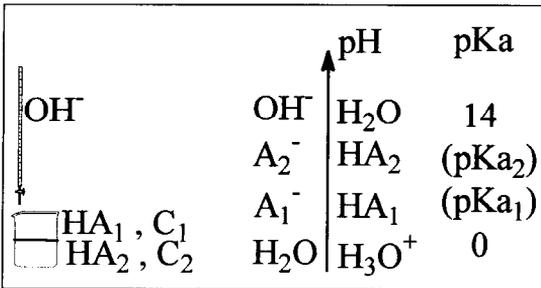
$$\text{comme } [\text{AcOH}] = [\text{OH}^-] \Rightarrow 10^{-9.3} = \frac{(\epsilon C_0)^2}{C_0(1 - \epsilon)}$$

si on veut  $\epsilon < 10^{-2}$ , il faut donc  $C_0 > 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : si on s'intéresse à l'acide borique, noté  $\text{HBO}_2$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ ) on doit avoir une solution très concentrée d'acide, ce qui est très restrictif dans l'emploi de cette méthode.

Note : A signaler que l'acide acétique se comporte comme un acide fort à grande dilution, mais pas l'acide borique:  $\text{pK}_a < 6$  en pratique.

**1.3.3 Dosage d'un mélange d'acides faibles  $\text{HA}_1$  et  $\text{HA}_2$  par la soude :**



Si la différence des  $\text{pK}_a$  est suffisamment grande, les réactions de dosages successifs sont :



Encore faut-il que  $\text{HA}_2$  ne soit pas un acide trop faible. De plus  $\text{HA}_1$  est supposé faible ce qui implique en pratique  $\text{pK}_{a1} > 3$ , sinon on dose les  $\text{H}_3\text{O}^+$  issus de  $\text{HA}_1$ .

- A la première équivalence, les espèces à envisager sont :  $HA_2$ ,  $A_1^-$ ,  $H_2O$ ; la réaction de contrôle ( $RC_1$ ) est :



- A la seconde équivalence, les espèces à envisager sont :  $A_2^-$ ,  $A_1^-$ ,  $H_2O$ ; la réaction de contrôle ( $RC_2$ ) est :



Remarque : à la première équivalence on pose  $\varepsilon_1 = [HA_1] / C_0$  pour exprimer la quantitativité du dosage; la réaction  $RC_1$  donne :

$$[A_2^-] = [HA_1] = \varepsilon_1 C_0$$

$$\text{et } [HA_2] = [A_1^-] = C_0 (1 - \varepsilon_1)$$

$$\text{or } K_{RC1} = K_{a2} / K_{a1} \Rightarrow \varepsilon_1^2 / (1 - \varepsilon_1)^2 = K_{RC1}$$

Si on veut  $\varepsilon_1 < 1\%$  on obtient  $pK_{a2} - pK_{a1} > 4$ , qui est un résultat bien connu; pratiquement on peut noter à cette première équivalence que le produit  $K_{a1} \cdot K_{a2}$  est égal à  $h^2$ , ce qui donne :

$$pH = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2$$

En pratique il y a trois conditions à retenir :

- différence de  $pK_a > 4$
- $pK_{a2} < 11$
- $pK_{a1} > 3$

## 2. GENERALISATION DE LA NOTION DE REACTION PREPONDERANTE (4) :

### Introduction :

On peut généraliser le transfert de proton à n'importe quel transfert particulaire en solution.

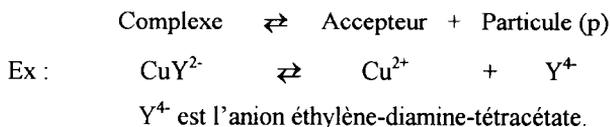
Donneur	Accepteur	Particule
Acide	Base	$H^+$
Reducteur	Oxydant	$e^-$
Complexe	Cation, Anion ou molécule	Anion ou molécule, Cation
Précipité	Cation Anion	Anion Cation

## 2.1 Phénomènes de complexation :

### 2.1.1 Présentation analogique :

#### a) Définition :

Un complexe est un corps pur formé par association de molécules ou d'ions. Un complexe peut donc être considéré comme un donneur de particule :



On peut dire que  $\text{CuY}^{2-}$  :

- est un donneur de  $\text{Y}^{4-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  étant l'accepteur de la particule  $p = \text{Y}^{4-}$ .
- mais aussi un donneur de  $\text{Cu}^{2+}$ , l'ion  $\text{Y}^{4-}$  est alors l'accepteur de la particule  $p = \text{Cu}^{2+}$

Selon l'exemple à traiter on choisira l'un ou l'autre cas !

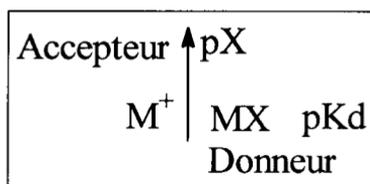
On voit aussi l'analogie formelle avec les acides qui transfèrent  $\text{H}^+$  et les complexes qui transfèrent un ion ou une molécule (p).

#### b) Remarques concernant le solvant :

$\alpha$ ) Toute espèce chimique dissoute est solvatée ; par exemple  $\text{Fe}^{3+}$  s'entoure d'un certain nombre de molécules d'eau de solvation. Le solvant se comporte alors comme l'accepteur de  $\text{Fe}^{3+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$  n'existe pas à l'état libre, on écrit  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ . Dans un souci de simplification on ne fait pas figurer les phénomènes de solvation des ions dans cette étude.

$\beta$ ) En général le solvant n'est pas donneur de la particule p présente dans le complexe ; l'eau n'est pas donneur de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ !

$\gamma$ ) La stabilité d'un complexe se mesure par la constante de dissociation  $K_d$  et on peut alors classer les couples accepteur-donneur selon leur valeur décroissante de  $pK_d$ , à l'aide d'une échelle de pP avec des activités unitaires, comme suit :



### 2.1.2 Analyse d'une solution :

a) Soit à déterminer la composition de la solution obtenue avec :

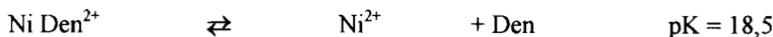
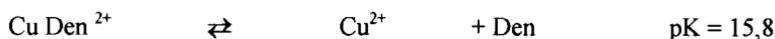
-10 mL  $Cu^{2+}$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>

-10 mL  $Ni^{2+}$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>

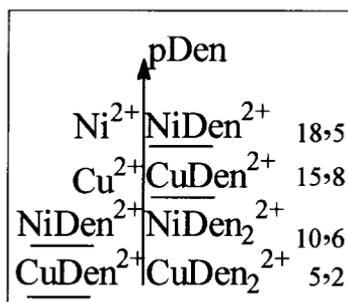
-20 mL de diéthylène-diamine (Den) 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

-60 mL d'eau ;

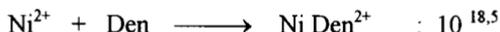
Les constantes thermodynamiques sont alors :

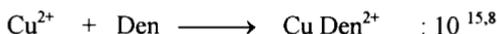


Les couples sont classés selon leur pKd, l'échelle correspondant au ligande transféré, ici Den.



Il y a deux R.P. quasi-totales en raison d'un excès de Den :



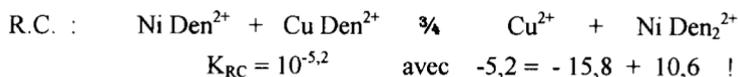


La solution équivalente est alors constituée de :

$$- \text{Ni Den}^{2+} : C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$- \text{Cu Den}^{2+} : C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction de contrôle est alors celle qui met en jeu le donneur le plus fort et l'accepteur le plus fort parmi les espèces soulignées ; donc :



La réaction est peu avancée :

$$\text{donc } [\text{Ni Den}^{2+}] = [\text{Cu Den}^{2+}] \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ni Den}_2^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{en remplaçant dans } K_{\text{C}}$$

$$\text{Comme : } \quad K_1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{Den}]}{[\text{Cu Den}^{2+}]} = 10^{-15,8}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ni Den}^{2+}] [\text{Den}]}{[\text{Ni Den}_2^{2+}]} = 10^{-10,6}$$

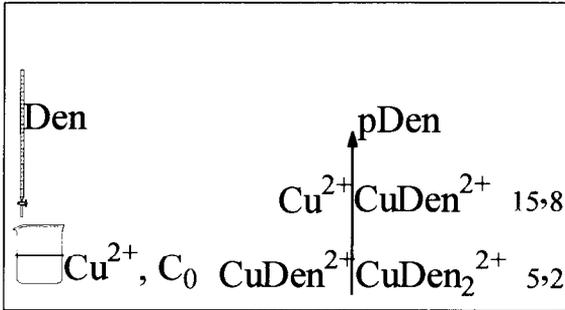
$$\Rightarrow K_1 K_2 = [\text{Den}]^2 \quad \text{d'où } p(\text{Den}) = (pK_1 + pK_2) / 2 = 13,2$$

Notons ici l'analogie avec le dosage acide faible - base faible .

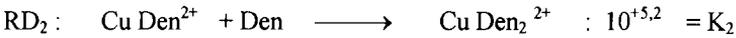
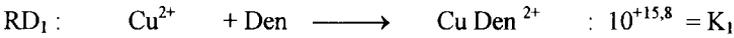
### 2.1.3 Etude d'un dosage (4) :

On titre 10 mL d'une solution 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> par V mL d'une solution 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de Den.

On admettra que dans ces conditions seules existent des réactions de complexation : on se propose de suivre le dosage en étudiant pCu = f(V) avec une électrode indicatrice de cuivre :



Les réactions de dosage sont :



A la première équivalence, la réaction de contrôle met en jeu la dismutation (au sens large) de  $\text{Cu Den}^{2+}$  selon l'équation :



Soit  $\varepsilon_1$  la quantitativité de la première réaction à la première équivalence :

$$K_{\text{RC1}} = 10^{-10,6} = \frac{\varepsilon_1^2}{(1-2\varepsilon_1)^2} \Rightarrow \varepsilon_1 = 10^{-5,3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-7,3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pCu} = 7,3$$

$$\text{d'où } K_1 K_2 = [\text{Den}]^2 \Rightarrow \text{pDen} = 10,5$$

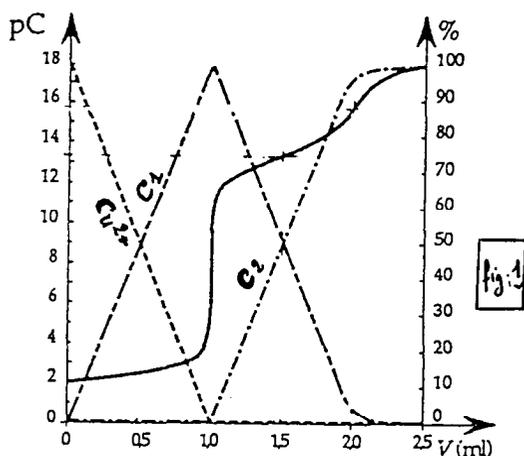
La première équivalence correspond à un dosage quantitatif.

A la seconde équivalence la réaction de contrôle est :



$$K_{RC2} = 10^{-5,2} = \frac{\varepsilon_2^2 C_0}{1 - \varepsilon_2} \Rightarrow \begin{aligned} \varepsilon_2 &= 10^{-1,6} \\ pCu &= 15,8 \end{aligned}$$

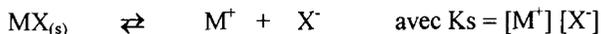
Le deuxième dosage correspondant à l'équivalence  $V = 20$  mL n'est pas visualisé très facilement. Une étude complète simulée par ordinateur permet de vérifier pleinement les prévisions réactionnelles (11) (fig. 1).



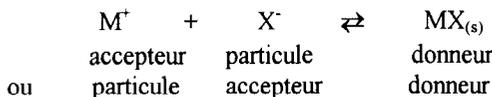
## 2.2 Réactions de précipitation :

### 2.2.1 Définition :

Lorsqu'une réaction d'échange ionique met en jeu un composé peu soluble  $MX_{(s)}$ , son activité est égale à 1. On suppose la solubilité de  $MX$  moléculaire nulle; l'équilibre hétérogène est caractérisé par le produit de solubilité  $K_s$ , par exemple :



On peut envisager un couple accepteur - donneur de la même manière que précédemment :



Une échelle accepteur - donneur peut être construite selon les valeurs de  $pK_s$ , pour des activités toujours unitaire des espèces dissoutes .

### Accepteur

$I^-$	$\uparrow$	$AgI(s)$	16,1
$Cl^-$		$AgCl(s)$	9,7
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$		$\frac{1}{2}Ag_2SO_4^{2-}$	2,4=4,8/

**Donneur**

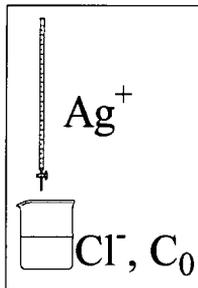
### Accepteur

$Ba^{2+}$	$\uparrow$	$BaSO_4(s)$	10,0
$2Ag^+$		$Ag_2SO_4(s)$	4,8

**Donneur**

#### 1.1.1 Dosages de précipitation :

a) dosage d'une solution  $Cl^-$  par  $Ag^+$  :

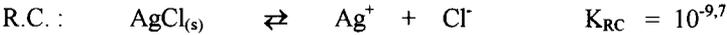


$$pK_s_{AgCl(s)} = 9,7$$

La réaction de dosage (R.D.) est :



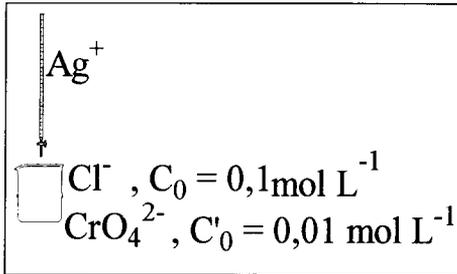
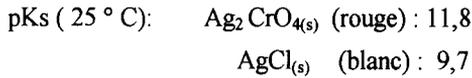
La réaction de contrôle (R.C.) à l'équivalence est :



La quantitativité  $\varepsilon$  est définie par :  $\varepsilon = [\text{Ag}^+] / C_0$

$$\text{Donc } K_s = (\varepsilon C_0)^2 \Rightarrow \varepsilon = \frac{K_s^{1/2}}{C_0} \quad \begin{array}{l} \text{pour } \varepsilon < 1 \% \\ \Rightarrow C_0 > 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ environ} \end{array}$$

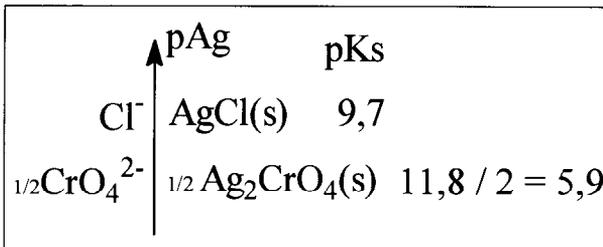
**b) Dosage de l'ion chlorure en présence de chromate par la méthode de Mohr :**



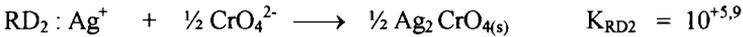
La particule transférée entre:

-  $\text{Cl}^-$  et  $\text{AgCl}_{(s)}$  d'une part

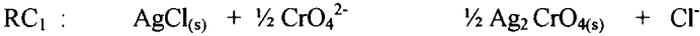
-  $\frac{1}{2} \text{CrO}_4^{2-}$  et  $\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$  d'autre part, est l'ion  $\text{Ag}^+$ ; une échelle de pAg peut être construite comme suit :



Les réactions de dosage sont :



A la première équivalence, l'état intermédiaire est constitué de  $AgCl_{(s)}$  et  $CrO_4^{2-}$ , la réaction de contrôle ( $RC_1$ ) est :



$$K_{RC1} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-5,9}} = 10^{-3,8}$$

On définit la quantitativité du dosage par  $\varepsilon = [Cl^-] / C_0$

donc  $[Cl^-] = \varepsilon C_0$  et  $[CrO_4^{2-}] = C'_0 - (\varepsilon C_0 / 2)$

$$10^{-3,8} = \frac{\varepsilon C_0}{[C'_0 - (\varepsilon C_0 / 2)]^{1/2}} \quad \text{d'où } \varepsilon \approx 10^{-3,8}$$

Ce résultat montre bien que les deux réactions de dosage sont successives .

## 2.2 Phénomènes d'oxydo-réduction :

Le couple accepteur - donneur est ici assuré par l'oxydant et le réducteur. La particule transférée est l'électron. L'électron n'existe pas dans le milieu aqueux: il est simplement transféré entre Ox et Rd comme le montre la demi-équation bilan suivante :



La constante thermodynamique est le potentiel d'électrode caractérisé par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]}$$

$$\text{Si } T = 298 \text{ K} \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Rd]}$$

Le plus souvent on ne tient pas compte de couples mettant en jeu le solvant eau :  $H_2O / H_2$  et  $O_2 / H_2O$  en raison de leur relative inertie cinétique.

### 2.2.1 Présentation :

Soit la réaction qui existe entre un oxydant 1 et un réducteur 2 :



Une prévision peut être faite avec l'échelle de  $E^\circ$ , potentiels standard d'oxydo-réduction des couples envisagés :

Ox	Rd	$E^\circ/V$
Ox <sub>1</sub>	Rd <sub>1</sub>	$E^\circ_1$
Ox <sub>2</sub>	Rd <sub>2</sub>	$E^\circ_2$

Les couples sont classés en fonction de leur  $E^\circ$  pour des activités unitaires de Ox et Rd ; à l'équilibre l'unicité du potentiel donne  $E = E_1 = E_2$ , soit :

$$\log K_{\text{EQ}} = \frac{n_1 n_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,06}$$

Ainsi voit-on que l'oxydant le plus fort ( $E^\circ_1 > E^\circ_2$ ) réagit avec le réducteur le plus fort .

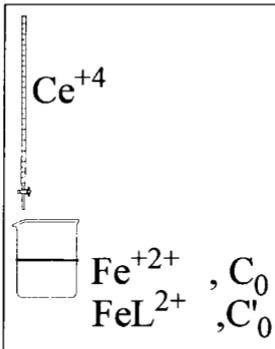
#### Remarques :

α) Cette formule n'est valable que pour les systèmes homogènes.

β) Pour prévoir les réactions mettant en jeu plusieurs couples redox, il faut veiller à les classer selon des transferts mono-électroniques, afin de pouvoir comparer les constantes de réactions red-ox entre elles.

### 2.2.2 Dosages redox :

a) Soit à doser un mélange de sel de Fe(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en présence d'un défaut d'orthophénantroline (L) par une solution de sel de Ce(IV) ( $\text{Ce}^{4+}$ ) (6). Cela revient au problème suivant :

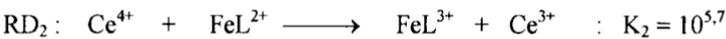
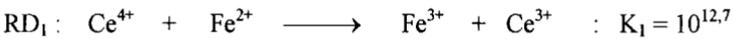


Le pH acide et le milieu sulfurique évitent toute réaction parasite

Les couples redox à envisager se classent comme suit :

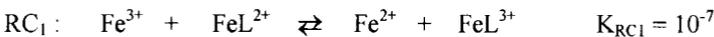
$E^\circ/V$		
$Ce^{+4}$	↑	$Ce^{3+}$ 1,44
$FeL^{3+}$	↑	$FeL^{2+}$ 1,10
$Fe^{3+}$	↑	$Fe^{2+}$ 0,68

Deux réactions de dosage peuvent être envisagées :



qui par conséquent auront lieu successivement.

La réaction de contrôle à la première équivalence met en jeu l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, à savoir :



Si  $\varepsilon$  est la quantitativité du dosage  $[Fe^{2+}] = \varepsilon C_0$ , et si on néglige la dilution, on a :

$$[FeL^{3+}] = \varepsilon C_0$$

$$[Fe^{3+}] = C_0(1-\varepsilon)$$

$$[FeL^{2+}] = C'_0 - \varepsilon C_0$$

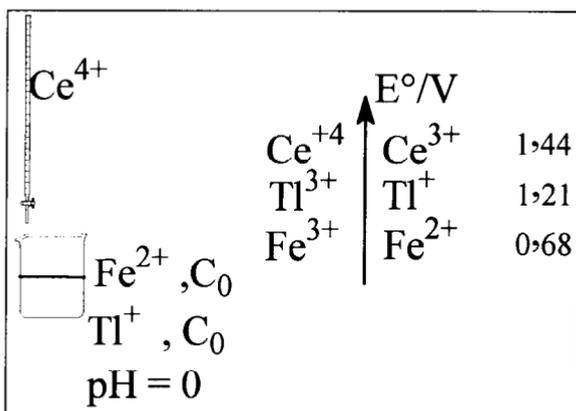
$$10^{-7} = \frac{(\varepsilon C_0)^2}{C_0(1-\varepsilon) C'_0(1-\varepsilon C_0)} \quad \text{si } C_0 = C'_0 \Rightarrow \varepsilon = 10^{-3,5}$$

D'où un dosage quantitatif .

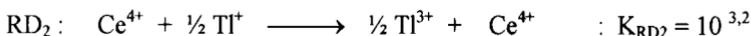
La réaction de contrôle à la seconde équivalence est (RC<sub>2</sub>) :



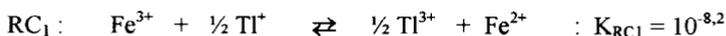
b) Soit à doser (5) par une solution de  $\text{Ce}^{4+}$  un mélange équimolaire  $C_0$  de sel de thalium (I)  $\text{Tl}^+$  et de fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$ , en solution sulfurique. Le schéma expérimental, les couples red-ox à envisager, les prévisions de réactions sont établis comme suit



Les réactions de dosage sont successivement:



Les réactions de contrôle aux équivalence sont alors :



Remarque : On observe que la comparaison des  $E^\circ$  des couples redox suffit à prévoir les réactions, mais que si l'on veut comparer les constantes des réactions mises en jeu il faut les ramener à des transferts MONO-ELECTRONIQUES, ce qui bien sûr ne modifie en rien la valeur numérique de  $E^\circ$  (d'après la loi de Nernst).

### 3. TRANSFERTS PARTICULAIRES SIMULTANES :

Deux études de cas illustrent la méthode de la réaction prépondérante :

#### 3.1 Chimie analytique :

Il s'agit d'interpréter les faits expérimentaux suivants (7) :

#### N°1) MnS<sub>(s)</sub> se redissout dans l'acide chlorhydrique :

Données :  $pK_{S1}(\text{MnS}) = 9,6$

$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7$  et  $13$

Interprétation : une prévision réactionnelle peut être effectuée à l'aide d'une échelle  $pS = -\log[S^{2-}]$  comme suit :

$pS$		
$2 \text{H}_3\text{O}^+$	$\uparrow$	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \quad 20$
$\text{Mn}^{2+}$	$\uparrow$	$\text{MnS(s)} \quad 9,6$
$\text{H}_2\text{S}$	$\uparrow$	$2 \text{HS}^- \quad 6$

La réaction de dissolution est en fait due au déplacement de l'équilibre de dissociation de MnS par la consommation de l'ion  $\text{S}^{2-}$  selon l'équation-bilan ( $R_1$ ) suivante :



$$\text{avec } K_{R1} = K_{S1} / (K_{a1} K_{a2}) = 10^{+10,4}$$

Ce qui explique l'observation N°1 .

#### Remarque:

La prévision à l'aide d'une échelle de pH est plus délicate comme le montre l'analyse suivante :

La question est de savoir si MnS en présence de  $\text{H}_3\text{O}^+$  conduit à  $\text{HS}^-$  ou à  $\text{H}_2\text{S}$ .

1) Une première tentative consisterait de prendre les couples acido-basiques classés comme suit: avec MnS/HS<sup>-</sup>

	↑ pH	
OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	14
S <sup>2-</sup>	HS <sup>-</sup>	13
2 HS <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S	7
MnS(s)	Mn <sup>2+</sup> + HS <sup>-</sup>	x qui est le couple cherch
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0

Calcul de x :  $\text{HS}^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnS(s)} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$10^{-x} = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HS}^-][\text{Mn}^{2+}] = 10^{-13} / 10^{-9,6} ; \text{ donc } x = 3,4$$

L'analyse de l'échelle précédente permet de dire que MnS réagirait avec H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour conduire à HS<sup>-</sup> et Mn<sup>2+</sup>; mais alors (!) HS<sup>-</sup> formé réagirait avec Mn<sup>2+</sup> pour reformer MnS et H<sub>2</sub>S ...: c'est donc bien sûr impossible.

2) Une deuxième tentative consisterait à prendre la présentation graphique suivante avec le couple MnS(s)/ H<sub>2</sub>S, cette fois :

	↑ pH	
OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	14
S <sup>2-</sup>	HS <sup>-</sup>	13
2 HS <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S	7
1/2 MnS(s)	1/2 H <sub>2</sub> S	y
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0

Calcul de y :

L'équation-bilan du transfert est :



$10^{-y} = [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_2\text{S}][\text{Mn}^{2+}])^{1/2} = (K_{a1} K_{a2} / K_s)^{1/2} = 10^{-10,4/2}$ ; donc  $y = 5,2$ .

Donc :  $\text{MnS (s)}$  réagit bien là avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour conduire à une espèce stable en solution ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Ce qui interprète cette fois le fait expérimental.

Commentaire: cet exemple montre bien la limite du choix du modèle de la réaction prépondérante.

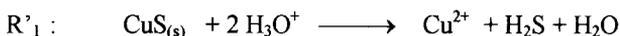
**N°2)  $\text{CuS}_{(s)}$  est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, mais se dissout bien dans l'acide nitrique:**

Données :  $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$

$E^\circ (\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}) = -0,48 \text{ V}$

$\text{p}K_{s2} \text{ CuS} = 35,2$

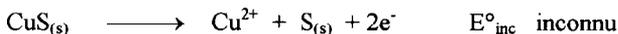
a) La réaction  $R'_1$  analogue à la précédente :



ne permet pas d'expliquer le fait N°2 :

en effet  $K_{R'_1} = K_{s2} / (K_{a1} K_{a2}) = 10^{-15,2}$  donc  $\ll 1$

b) Il faut regarder l'action oxydante de l'ion  $\text{NO}_3^-$  dans la dissolution de  $\text{CuS}$ , à savoir :



Il nous faut calculer le  $E^\circ$  du couple  $\text{CuS}_{(s)} / \text{S}_{(s)}$ . C'est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{S}^{2-} / \text{S}_{(s)}$  conditionné par le produit de solubilité de  $\text{CuS}_{(s)}$  :



$$E = -0,48 + (0,06 / 2) \log (1 / [\text{S}^{2-}]) \quad E = E^\circ_{\text{inc}} + (0,06 / 2) \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{Or } [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{s2}$$

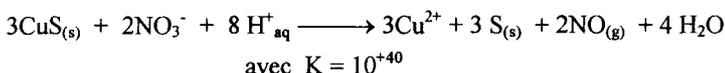
L'unicité du potentiel de E donne par identification :

$$E^\circ_{\text{inc}} = -0,48 + (0,06 / 2) \log (1 / K_{s2}) = 0,58 \text{ V}$$

Ce qui donne :

	$E^\circ/V$	
$\text{NO}_3^-$	↑	$\text{NO(g)} \quad 0,98$
$\text{S(s)}$		$\text{CuS(s)} \quad 0,58$

On observe donc la dissolution de  $\text{CuS(s)}$  selon l'équation-bilan :

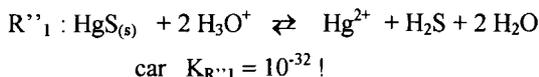


**N°3) HgS(s) n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique seul, ni dans l'acide nitrique seul, mais est soluble dans un mélange des deux:**

Données :  $\text{pK}_{s_3}(\text{HgS}) = 52$

$\text{pK}_d(\text{HgCl}_2) = 13,2$

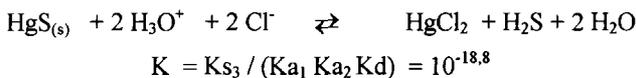
a) La réaction  $R''_1$ , analogue à  $R_1$  n'explique rien :



b) Un calcul analogue à celui du cas précédent ne permet pas non plus d'interpréter les faits expérimentaux :

$$E^\circ_{\text{HgS}/\text{S}} = -0,48 + (0,06/2) \log(1/K_{s_2}) = 1,06 \text{ V} !$$

c) La complexation par les ions  $\text{Cl}^-$  et l'acidité du milieu permettent d'écrire l'équation-bilan :



Ce qui n'explique pas encore l'expérience !

d) Il convient d'envisager le couple redox ( $\text{HgS}_{(s)}, \text{Cl}^- / \text{HgCl}_2, \text{S}_{(s)}$ ) selon la demi équation-bilan :



de potentiel standard inconnu  $E^\circ_{\text{inc}}$

$$E = E^\circ_{\text{inc}} + (0,06 / 2) \log ([\text{HgCl}_2] / [\text{Cl}^-]^2)$$

que l'on peut identifier à l'aide du couple  $\text{S}^{2-} / \text{S}_{(s)}$  :

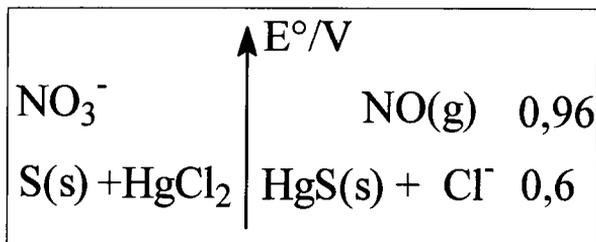
$$E = -0,48 + 0,03 \log (1 / [\text{S}^{2-}])$$

$$\text{avec } [\text{Hg}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = K_{\text{S}_3}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 / [\text{HgCl}_2] = K_{\text{d}}$$

$$\text{Donc } E^\circ_{\text{inc}} = -0,48 + 0,03 \log (K_{\text{d}} / K_{\text{S}_3}) = +0,68 \text{ V}$$

Ce qui donne



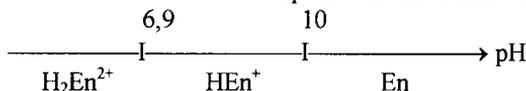
Ce qui permet enfin d'interpréter les faits observés .

**Note:** on s'est limité ici à envisager le mélange acide chlorhydrique et acide nitrique comme seuls constituants chimiques présents dans l'eau régale, en négligeant toute autre espèce moléculaire ou ionique.

### 3.2 Dosage du mercure (II) en milieu acide par l'éthylène-diamine (8) :

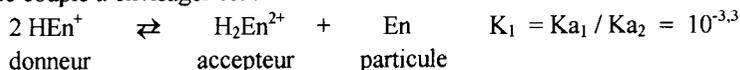
#### 3.2.2 Prévisions :

L'éthylène-diamine (En) est une dibase ( $\text{p}K_{\text{a}1}=6,9$   $\text{p}K_{\text{a}2}=10$ ); les domaines de prédominance des différentes espèces sur une échelle de pH sont :

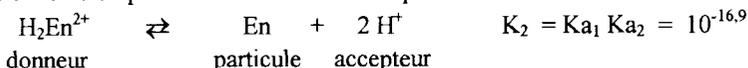


Mais  $\text{H}_2\text{En}^{2+}$  peut également être considéré comme un accepteur de En pour  $\text{HEN}^+$ , car le premier est moins riche en En que le second.

Le couple à envisager est :



De même on pourrait écrire un autre couple :

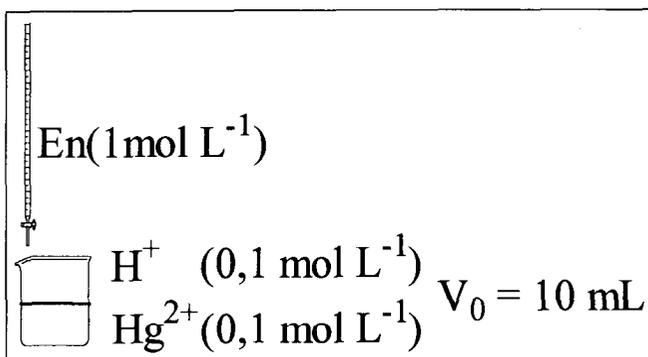


De plus l'En donne deux complexes avec les ions  $\text{Hg}^{2+}$  dont les constantes de dissociations successives sont  $10^{-14,3}$  et  $10^{-9}$

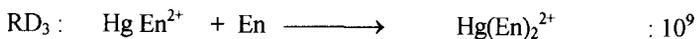
L'ensemble des résultats peut être regroupé sur une échelle pEn commune aux deux phénomènes de transfert particulaire :

	↑ pEn	
$2 \text{ H}^+$	$\text{H}_2\text{En}^{2+}$	16,9
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgEn}^{2+}$	14,3
$\text{HgEn}^{2+}$	$\text{Hg}(\text{En})_2^{2+}$	9
$\text{H}_2\text{En}^{2+}$	$\text{HEn}^+$	3,1

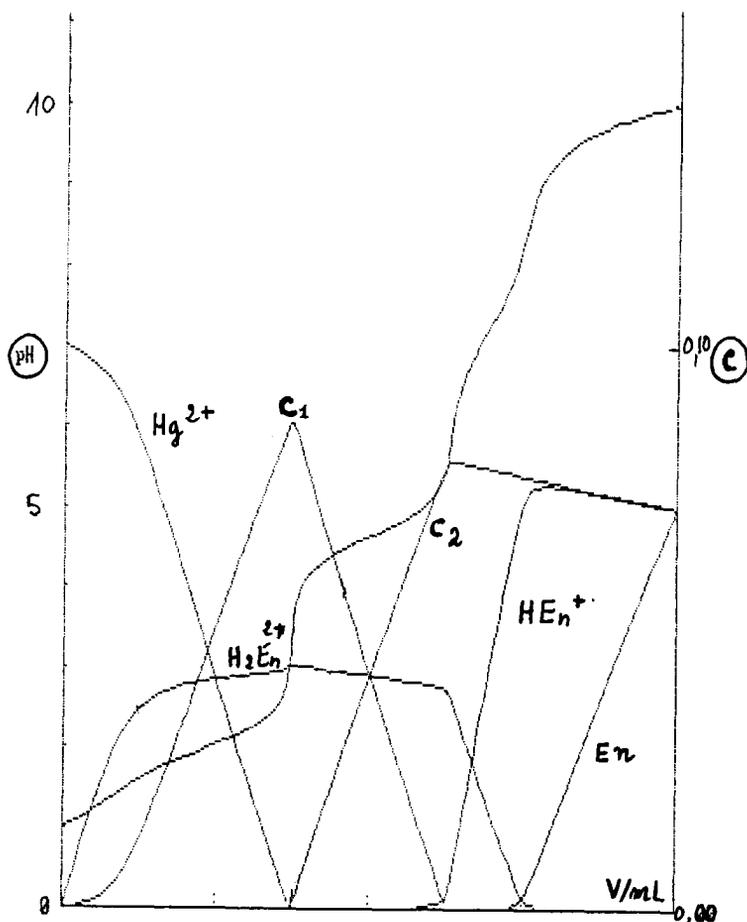
Le titrage se schématise donc comme suit :



Les réactions de dosage sont donc :

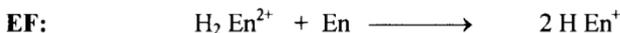
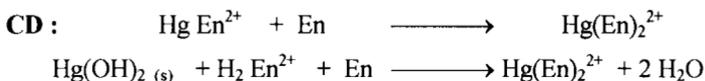
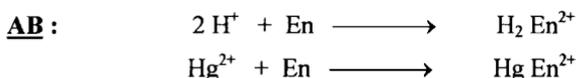


La simulation des courbes de variation de population des espèces en fonction de V (mL) permet de retrouver les résultats précédents (fig. 2), en particulier la simultanéité de RD<sub>1</sub> et RD<sub>2</sub>.



### 3.2.2 Expérience :

Les comparaisons avec l'expérience montrent l'existence momentanée d'un précipité de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  ( $\text{pKs} = 25,4$ ) qui vient modifier les prévisions précédentes. Aucun raisonnement simple n'est possible, il faut se contenter d'analyser les courbes simulées en tenant compte de toutes les constantes thermodynamiques (fig. 3). On en déduit enfin les réactions prépondérantes des réactions de dosage suivantes :



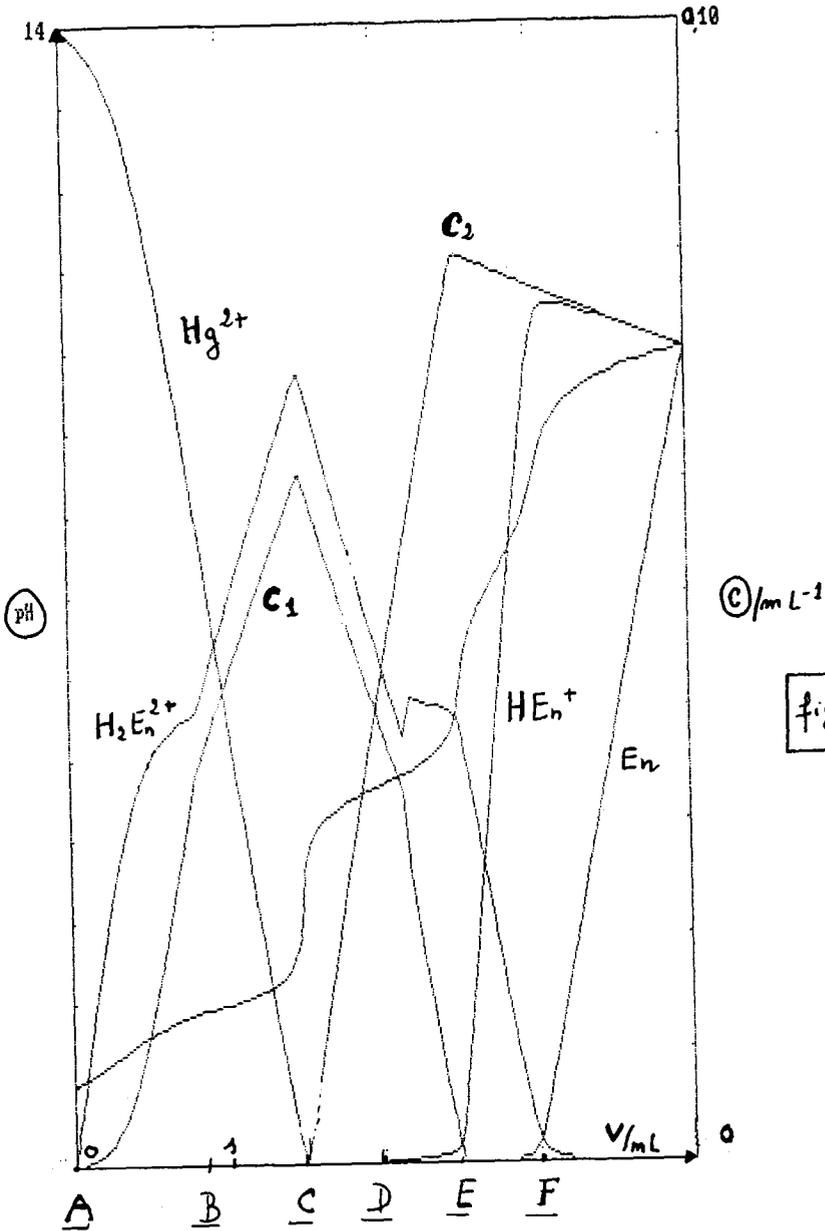
Au delà de  $\text{FEn}$  est ajouté en excès et  $\text{HEn}^+$  varie par dilution.

### CONCLUSION :

Cette présentation générale des réactions en solution aqueuse a été proposée par G. Charlot (9) - mort l'an dernier - à la fin des années quarante à l'ESPCI pour moderniser l'enseignement de la chimie analytique. Elle rationalise rapidement et simplement les faits chimiques, sans calcul mathématique superflu, à condition bien entendu d'en montrer la limite (influence des concentrations par exemple, non existence de RP prévisible...).

Cependant depuis les années 1980, l'utilisation des logiciels TOT (10) et SIMULTIT (11) permet d'aller plus loin dans l'analyse des concentrations des espèces au cours de réactions successives ou simultanées, sur des exemples où il n'y avait pas de RP à prévoir et où les calculs traditionnels étaient fastidieux (12).

Cette méthode peut bien sûr être généralisée à d'autres solvants, notamment les électrolytes fondus (chlorures, oxydes ...)



**Remerciements:**

L'un d'entre nous remercie Mme Danielle PrévotEAU du Lycée Technique de Gennevilliers pour des discussions fructueuses sur la quantitativité des réactions de titrage acido-basique.

**BIBLIOGRAPHIE :**

- [1] B. PROUST et M. HEERDT : Bulletin de l'Union des Physiciens 708, 1173-1178
- [2] Document d'accompagnement de chimie : classe Terminale, Février 1995
- [3] J. ARZALLIER : les solutions aqueuses, tome 2, Vuibert (1991)
- [4] M. ROCHE et Coll. Chimie des solutions Tec et Doc (1990)
- [5] M. MACHTINGER et R. ROSSET Cours de chimie analytique générale de G. CHARLOT tome IV Masson (1976)
- [6] V. SARRAZIN et M. VERDAGUER : L'oxydoréduction, Concepts et Expériences Ellipses (1991)
- [7] Même référence que [5] mais tome III (1972)
- [8] A. JARDY et Coll Document de stage pédagogique de l'ESPCI (1988)
- [9] Voir l'article de l'Actualité Chimique Mai-Juin (1995)
- [10] Prologiciel TOT . Laboratoire de chimie analytique de l'ESPCI (Mr DESBARRES et Coll) 10, rue Vauquelin 75 231 Paris Cedex 05
- [11] Logiciel SIMULTIT (M. ROCHE et Coll) Tec et Doc (1988)
- [12] R. ROSSET , D. BAUER , J. DESBARRES Chimie analytique des solutions et informatique 2<sup>e</sup> Edition Masson (1991)