

5.2. Compétition entre deux cations vis-à-vis d'un même ligand

Chapitre I : rappels et généralités

I. Définitions

1.1. Solution

Une solution peut être définie comme un mélange homogène dont les constituants sont divisés et dispersés l'un dans l'autre au niveau moléculaire. Une solution est toujours constituée :

- ✓ d'un solvant (constituant majoritaire),
- ✓ d'un ou plusieurs solutés.

Les solutions liquides (dites aqueuses lorsque le solvant est l'eau).

Les solutés peuvent être :

- un gaz (CO₂ dans les boissons gazeuses, O₂, HCl,...),
- un liquide : éthanol, ...
- un solide : sel.

1.2. Concentration d'une espèce en solution :

on distingue :

1.4.1. La concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution C_A est la quantité de matière de cette espèce présente dans un litre de solution.

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (\text{unité mol/L})$$

Avec : n_A la quantité de matière de A en solution et V le volume de la solution.

- Préparation des solutions aqueuses

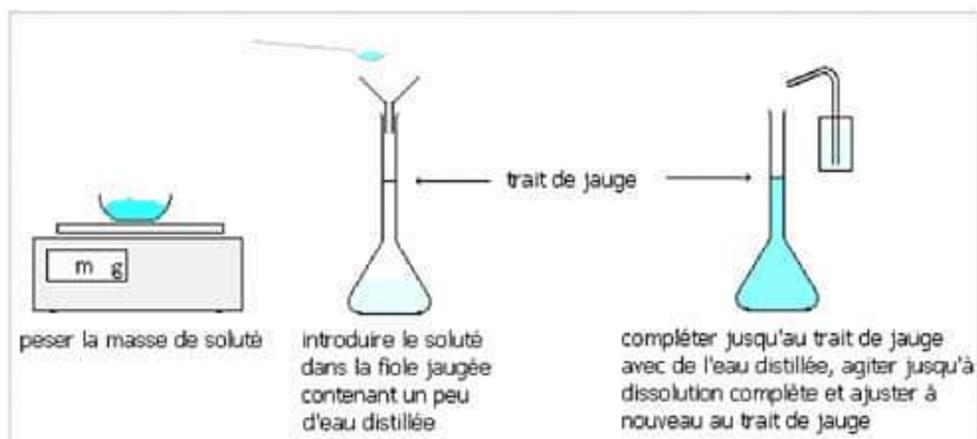
a. Par mise en solution d'un solide

Détermination de la masse de soluté à peser

Soit à préparer un volume V d'une solution contenant l'espèce X, de masse molaire M(X), à la concentration $[X] = C_X$. Il faut, en général, déterminer la masse de l'espèce X à peser.

Soit m(X) cette masse.

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$
$$C_X = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \times V}$$



Exemple :

Calculer la masse de soude NaOH nécessaire pour préparer 50 mL d'une solution 0,01M.
On donne $M(\text{NaOH})=40 \text{ g/mol}$.

Solution :

On a :

$$C(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \times V}$$

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \times V \times C(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 40 \times 50 \times 10^{-3} \times 0,01$$

$$m(\text{NaOH}) = 2 \times 10^{-2} \text{ g} = 20 \text{ mg}$$

b. Par dissolution d'un gaz

Soit $V(G)$ le volume de gaz à dissoudre, V le volume de la solution, V_m le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience, $n(G)$ la quantité de matière de gaz et $[G]$ la concentration molaire du gaz dans la solution. On a:

On a :

$$n(G) = \frac{V(G)}{V_m}$$

donc :

$$[G] = \frac{n(G)}{V} = \frac{V(G)}{V \times V_m}$$

Exemple :

On fait dissoudre un volume de 20 cm^3 de NH_3 gaz dans 500 ml d'eau. Calculer la concentration de NH_3 .

Solution

D'après l'expression précédente on peut écrire :

$$[\text{NH}_3] = \frac{n(\text{NH}_3)}{V} = \frac{V(\text{NH}_3)}{V \times V_m}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{20 \times 10^{-3}}{500 \times 10^{-3} \times 22,4}$$

$$[\text{NH}_3] = 1,78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

c. Par dilution d'une solution (la solution fournie est en général appelée solution mère)

On prélève un volume V_0 de la solution mère de concentration C_0 que l'on dilue avec de l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de volume V_1 et de concentration désirée C_1 .

Détermination du volume V_0 à prélever

La quantité de matière de soluté dans le volume V_0 est: $n(\text{X})=C_0.V_0$

Cette quantité de matière se retrouve dans la solution après dilution. Cela traduit la conservation de la matière, donc: $n(\text{X})=C_1.V_1$

On en déduit la relation suivante (qu'on appellera par la suite formule de dilution ou équation de conservation de la matière):

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

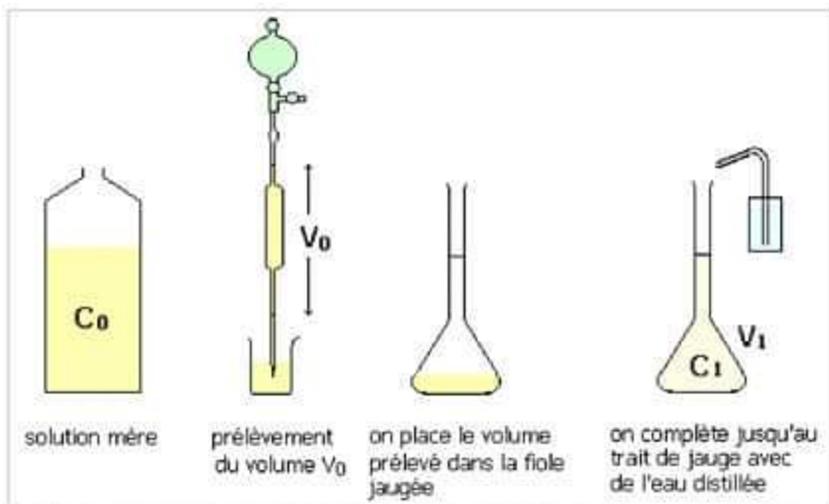
Le volume à prélever est donc:

$$V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0}$$

Lors d'une dilution le facteur de dilution est le rapport de la concentration de la solution mère sur celle de la solution fille :

$$f = \frac{C_0}{C_1}$$

Opérations à effectuer



Exemple :

On prélève un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 500 mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

- Comment prélève-t-on le volume V_0 de la solution mère.
- Quelle est la concentration de la solution fille ?
- Calculer le facteur de dilution F effectué.

Solution

- Pour prélever le volume V_0 de solution mère on utilise une pipette jaugée car le prélèvement est plus précis.
- Concentration de la solution fille

On sait que la concentration de la solution fille C_1 et celle de la solution mère C_0 sont reliées par la relation de dilution

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

où V_0 et V_1 désignent respectivement le volume de solution mère prélevé et le volume final de la solution fille.

$$C_1 = \frac{C_0 \times V_0}{V_1}$$

$$C_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- Calcul du facteur de dilution F

On rappelle que

$$f = \frac{C_0}{C_1}$$

$$f = \frac{5 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-3}}$$

$$f = 25$$

1.4.2. La concentration massique C_m

C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. La masse est exprimée en kg ou en g et le volume souvent exprimé en L et parfois en m^3 .

$$C_m(X) = \frac{m(X)}{v} \quad (\text{Unité g/L})$$

Exemple

On dissout 5 g de sulfate de cuivre (CuSO_4) dans 400 mL d'eau. Quelle est alors la concentration massique du sulfate de cuivre ?

On a :

$$m(\text{CuSO}_4) = 5\text{g}, V = 400 \text{ mL}$$

et
$$c_m(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{v}$$

$$c_m(\text{CuSO}_4) = \frac{5}{400 \times 10^{-3}}$$

$$c_m(\text{CuSO}_4) = 12,5 \text{ g/L}$$

1.4.3. La molalité

Elle correspond à la quantité de matière de X pour 1 kg de solvant. Cette unité de concentration n'est que très rarement utilisée. Pour les solutions aqueuse la molalité est la concentration molaire sont les mêmes.

1.4.4. La normalité

Cette unité de concentration qui a été largement utilisée, on définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de mol d'ion H_3O^+ susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution. La normalité est liée à la molarité par l'équation :

$$N = P \times M$$

N : Normalité ;

P : nombre d'équivalent ;

M : molarité.

Exemple :

Composé	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	NaOH
nombre d'équivalent P	P=1	P=2	P=3	P=1

1.5. La masse volumique

La masse volumique d'une solution est définie par le rapport de la masse de solution (m_{sol}) au volume total qu'elle occupe (V_{sol}).

$$\rho_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}} \quad (\text{unité : g/L, kg/L, kg/m}^3 \dots)$$

1.6. La densité

La densité est le rapport de la masse volumique de la solution à la masse volumique de l'eau.

$$d_{sol} = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau}} \quad (\text{C'est un nombre sans})$$

1.7. Pourcentage ou Fraction

1.7.1. Pourcentage ou Fraction massique

Le pourcentage massique ou fraction massique d'un soluté p(X) ou w(X) en solution est le quotient de la masse de ce soluté m(X) dissoute dans un litre de solution par la masse d'un litre de solution m_{sol} .

$$w(X) = p(X) = \frac{m(X)}{m_{sol}}$$

Exemple :

Une solution ammoniacale de densité 0,910 et de concentration $C=12,8$ mol/L en NH_3 .
Calculer la fraction massique en eau et NH_3 .

On a la densité de la solution est 0,910

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}}$$

Donc

$$\rho_{solution} = d \times \rho_{eau}$$

$$\rho_{solution} = 910 \text{ g/L}$$

Si on considère un litre de solution il pèse 910 g.

En de plus 1L de solution comprend : $n(NH_3)=12,8$ mol de NH_3

$$\Rightarrow m(NH_3) = n(NH_3) \times M(NH_3) = 12,8 \times 17 = 217,6 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{Alors } m(H_2O) = 910 - m(NH_3) = 692,4 \text{ g}$$

Donc

$$w(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{910} \quad \text{et} \quad w(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{910}$$

$$w(NH_3) = \frac{217,6}{910} = 0,24 \quad \text{et} \quad w(H_2O) = \frac{692,4}{910} = 0,76$$

1.7.2. Pourcentage ou Fraction La fraction molaire (X) :

La fraction molaire du soluté est le rapport du nombre de moles de soluté par le nombre de moles de la solution n_{sol} avec ($n_{\text{sol}} = n(\text{solvant}) + n(\text{soluté})$).

$$x(X) = \frac{n(X)}{n_{\text{sol}}}$$

Exemple :

Calculer la fraction molaire de la glycine dans une solution aqueuse de molalité 14 mol/kg.

D'après l'expression de la molalité on peut dire qu'un kilogramme d'eau contient 14 mol de glycine.

On calcul d'abord la quantité de matière d'eau contenue dans un kilogramme :

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000}{18}$$

$$n(H_2O) = 55,55 \text{ mol}$$

Donc :

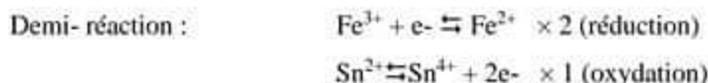
$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(\text{glycine})}$$

$$x(H_2O) = \frac{55,55}{55,55 + 14} = 0,8$$

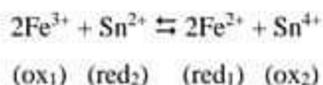
$$x(\text{glycine}) = \frac{n(\text{glycine})}{n(H_2O) + n(\text{glycine})}$$

$$x(\text{glycine}) = \frac{14}{69,55} = 0,2$$

La fraction molaire de la glycine est : $x(\text{glycine}) = 0,2$



Réaction globale :



2. Nombre d'oxydation (degré d'oxydation)

2.1. Définition.

Le nombre d'oxydation (N.O) d'un atome représente la charge élémentaire apparente qu'on lui attribue selon certaines règles conventionnelles :

a. Le nombre d'oxydation des atomes d'un élément à l'état libre est nul.

Exemple : Fe ; N.O = 0 ; Cu ; N.O = 0

b. Le nombre d'oxydation d'un atome à l'état d'ion monoatomique est égal à la charge de l'ion.

Exemple :

Elément	Sn^{3+}	Fe^{3+}	Sn^{4+}	Fe^{2+}
N.O.	2	3	4	2

c. Quand des électrons sont partagés dans des liaisons covalentes entre deux atomes de natures différentes, ils sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

Exemples :

	H-H	Cl-Cl	CO	H ₂ S	2H-Cl
N.O	0 0	0 0	+2 -2	+1 -2	+1 -1

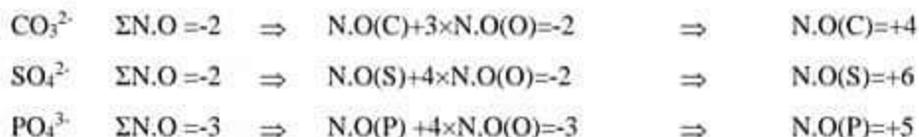
d. La somme algébrique des nombres d'oxydation des atomes au sein d'une molécule (neutre) est nulle.

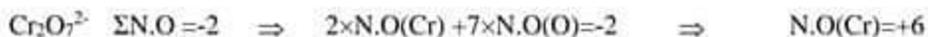
Exemple : NH₃ : $\Sigma \text{N.O} = \text{N.O}(\text{N}) + 3 \times \text{N.O}(\text{H}) = 0$

Donc N.O(N) = -3 à partir de (N.O(H) = +1)

e. Pour un ion poly atomique, la somme des N.O des atomes de l'ion est égale à la charge totale de l'ion.

Exemples :





2.2. Nombre d'oxydation de quelques éléments.

- ✓ Fluor : l'élément le plus électro-négatif : N.O = -1.
- ✓ Oxygène : le 2ème élément électro-négatif: N.O = -2, Sauf: OF₂ car F est plus électro-négatif que O donc N.O(O) = +2.
- ✓ Les métaux alcalins : très électro-positifs : N.O = +1, Li⁺, Na⁺, K⁺, ...
- ✓ Métaux alcalino-terreux : électro-positifs : N.O = +2, Mg²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, ...
- ✓ Hydrogène : élément électro-positif : N.O = +1.

3. Potentiels d'oxydoréduction : Equation de Nernst

3.1. Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E°. E° est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1 atm, T = 25°C). on le note : E° (Ox/red).

Par convention: E° (H⁺/H₂) = 0 V.

Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à E° (H⁺/H₂).

Exemple :

Couple redox	Fe ²⁺ /Fe	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Zn ²⁺ /Zn	Cu ²⁺ /Cu
E° (V/ENH)	-0,44	1,51	0,77	-0,76	0,34

3.2. Equation de Nernst :

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution.



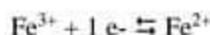
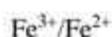
$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} \quad \text{Equation de NERNST}$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

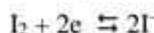
à 25°C on peut écrire:

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}$$

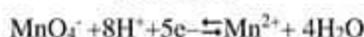
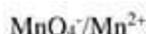
Exemples :



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^-} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

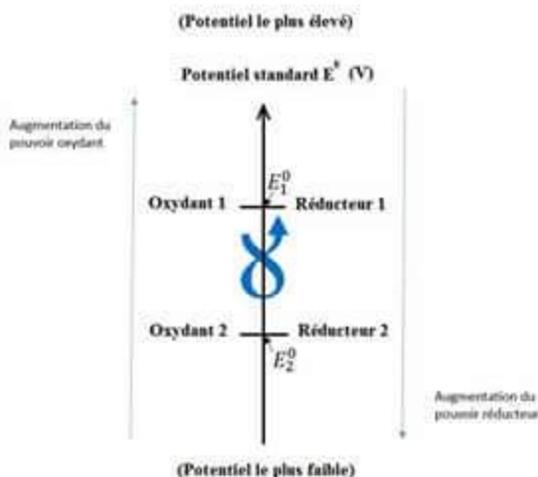
4. Réaction d'oxydo-réduction

4.1. Définition :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant Ox_1 (ox_1/red_1) et un réducteur red_2 (ox_2/red_2) :



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^{\circ}(\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^{\circ}(\text{ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



4.2. Écriture des réactions d'oxydoréduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction s'appuient sur :

- ✓ La conservation des électrons
- ✓ La conservation des atomes
- ✓ La neutralité électrique des solutions.

Exemple :

1. *Soient les couples redox :* $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V/ENH}$

On a : $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

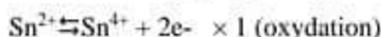
donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :



2. $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V/ENH}$

on a $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH} > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0,15\text{V/ENH}$

Donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :



Réaction globale :



4.3. Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1,44 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :



Question : La réaction est-elle totale?

On calcul le rapport k_c en fin de réaction :

$$K_c = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Les équations de Nersnt pour les deux couples redox :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}$$

Lorsque la réaction est achevée, $\Delta E = 0 \Rightarrow E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \Rightarrow$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,06 \log K_c$$

$$K_c = 10^{\frac{\Delta E^\circ}{0,06}} = 1,47 \times 10^{11}$$

K_c est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1)

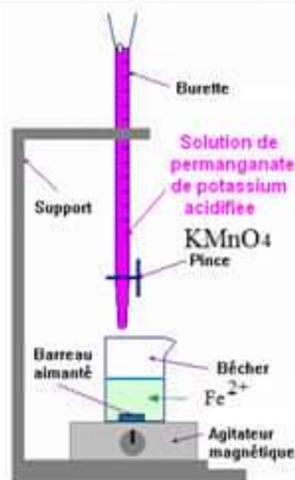
4.4. Dosage d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

A l'équivalence la relation :

$$N_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} \times V_{\text{red}}$$

Exemple 1 : Dosage d'une solution de MnO_4^- par une solution d'ions Fe^{2+} en milieu acide.



Réactions du dosage :



Point d'équivalence : la 1^{ère} goutte de MnO_4^- qui donne la coloration violette.

$$N_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-} = N_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{Fe}^{2+}}$$

Normalité $N = p \times M$

$M = C$ concentration en mole/l

p : nombre d'entités échangées (H^+ pour acide/base ou e^- pour oxydo-réduction)

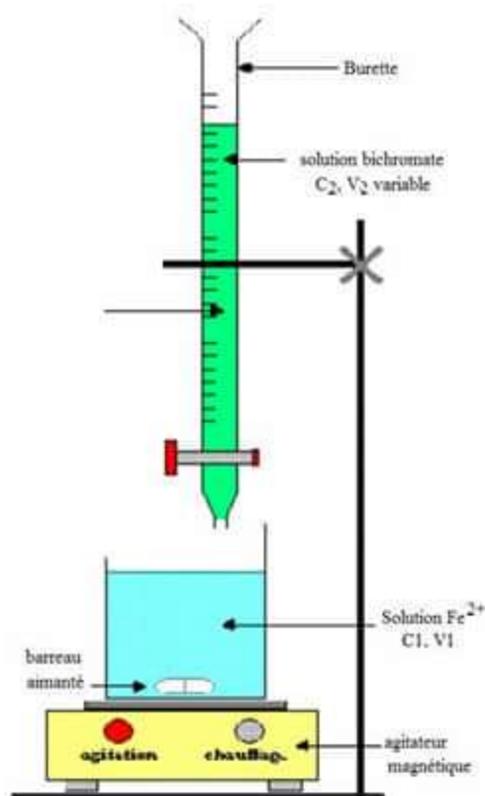
pour $MnO_4^- \Rightarrow p=5$ donc $N_{MnO_4^-} = 5 \times C_{MnO_4^-}$

pour $Fe^{2+} \Rightarrow p=1$ donc $N_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{2+}}$

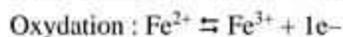
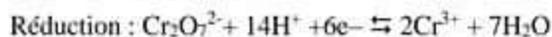
$$5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-} = C_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}$$

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{5 \times C_{MnO_4^-} \times V_{MnO_4^-}}{V_{Fe^{2+}}}$$

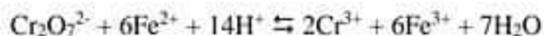
Exemple 2 : Dosage oxydo-réduction : dosage du fer(II) par le bichromate en milieu acide.



Réactions du dosage :



Réaction globale :



Au point équivalent : on détermine le volume V_2 du bichromate.

Relation à l'équivalence : $N_1 V_1 = N_2 V_2$

Normalité $N = p \times M$

$M = C$ concentration en mole/l

p : nombre d'entités échangées (H^+ pour acide/base ou e^- pour oxydo-réduction)

pour $Cr_2O_7^{2-}$ $p=6$ donc $N_2 = 6 C_2$

pour Fe^{2+} $p=1$ donc $N_1 = C_1$

$$C_1 V_1 = 6 C_2 V_2$$

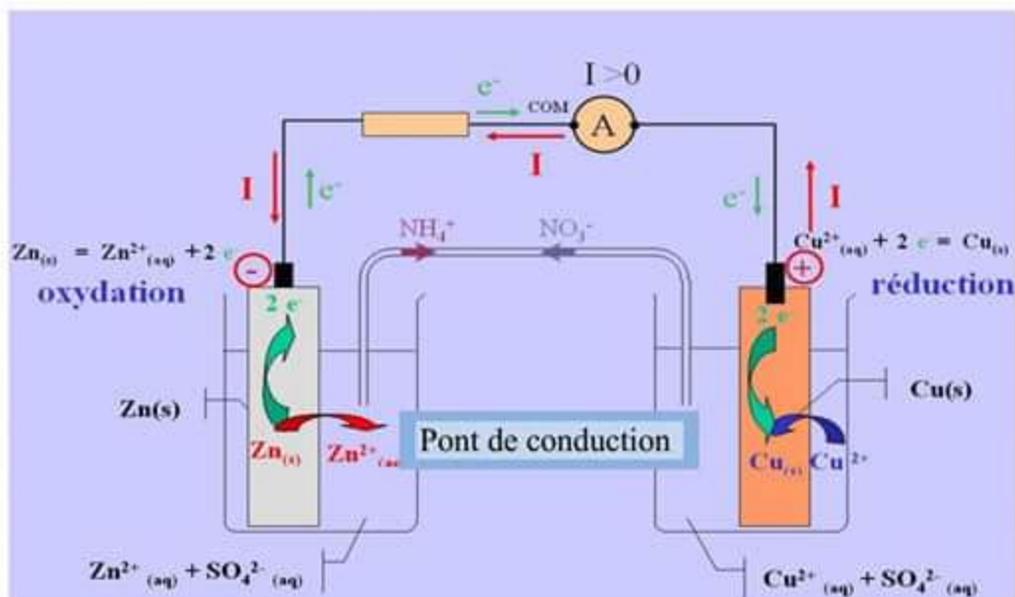
Donc

$$C_1 = \frac{6 \times C_2 \times V_2}{V_1}$$

5. Piles électrochimiques - Pile DANIELL.

5.1. Description

Lorsque les réactions d'oxydo-réduction sont spontanées, il est possible de réaliser le transfert d'électrons du réducteur à l'oxydant par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. Ceci est donné par l'expérience de principe de la pile DANIELL :



La pile Daniell est constituée de deux compartiments :

Un compartiment gauche : Qui contient une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc(II) :

Un compartiment droit : Qui contient une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre(II).

Les deux lames sont liées par un fil électrique qui sert à la circulation des électrons. Les deux solutions sont liées par un pont salin (pont conducteur ou jonction) qui sert à la circulation des ions.

On observe :

- la dissolution progressive de la lame de zinc ;
- le dépôt de cuivre sur la lame de cuivre.

Lame de cuivre : Cathode (Réduction) : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ (Réduction)

Lame de zinc : Anode (Oxydation) : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Oxydation)

réaction globale : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Les électrons circulent donc de la lame de zinc vers la lame de cuivre.

Le sens du courant est contraire au sens des électrons : Sens du courant de la lame de cuivre (pôle +) vers la lame de zinc (pôle -).

Les ions sulfates vont du compartiment de droite (excès de SO_4^{2-}) vers le compartiment de gauche (déficit de SO_4^{2-}).

Représentation de la pile DANIELL : (-) $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}$ (+)

5.2. Calcul de la f.e.m de la pile

Potentiel de la cathode:

$$E_c = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

Potentiel de l'anode:

$$E_a = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

f.e.m de la pile :

$$fem = E_c - E_a = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Lorsque la pile ne débite plus on a équilibre :

$$fem = 0$$

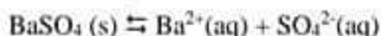
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \log \frac{1}{K_c}$$

$$K_c = 10^{\frac{E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}}{0,03}}$$

K_c : Constante d'équilibre

Il s'établit, donc un équilibre entre le solide formé (BaSO₄) et ses ions restés en solution (Ba²⁺(aq) et SO₄²⁻(aq)) : équilibre hétérogène :



l.a.m :
$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{1} \quad (\text{activité de BaSO}_4(\text{solide}) = 1)$$

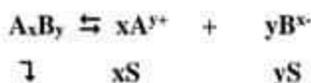
$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{mol}^2.\text{l}^{-2})$$

K_s est le produit de solubilité de BaSO₄

On définit aussi pK_s = -log K_s c'est une caractéristique de BaSO₄ Plus le composé est soluble, plus K_s est grand plus le pK_s est petite.

Pour comparer deux composés, il est plus juste de comparer leurs solubilités.

Pour un solide de formule générale : AxBy:



$$K_s = [\text{A}^{y+}]^x [\text{B}^{x-}]^y$$

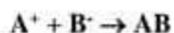
$$K_s = (xS)^x (yS)^y$$

$$S = \left(\frac{K_s}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}$$

Exemples :

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S \times S = S^2$	$S = \sqrt{K_s}$
$\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$	$S = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$K_s = (3S)^3 (2S)^2 = 108 S^5$	$S = \left(\frac{K_s}{108} \right)^{\frac{1}{5}}$

3.2. Conditions de précipitation.



↓

$$K_s = [\text{A}^+]_e [\text{B}^-]_e \text{ à l'équilibre}$$

Si on mélange [A⁺]_i et [B⁻]_i, trois cas sont possibles :

[A⁺]_i [B⁻]_i < K_s : on est en sous-saturation : pas de précipitation de AB

[A⁺]_i [B⁻]_i = K_s : on est à la saturation : précipitation de AB

$[A^+][B^-] > K_s$: on est en sursaturation : précipitation de AB et retour à l'équilibre : $[A^+][B^-] = K_s$.

Applications : Soit un mélange contenant :

- 50 ml de $BaCl_2 = 10^{-5}M$

- 50 ml de $Na_2SO_4 = 2 \cdot 10^{-2}M$

- 100 ml de $AgNO_3 = 10^{-5}M$

Volume totale = 200 ml

Y-a-t-il précipitation de $BaSO_4$, $AgCl$ lors du mélange ?

Sachant que à 25 °C : $K_s(BaSO_4) = 1,1 \times 10^{-10}$ et $K_s(AgCl) = 1,6 \times 10^{-10}$,

✓ $[Ba^{2+}] = 2,5 \times 10^{-6}M$ et $[SO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3}M$

$$\Rightarrow [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,25 \times 10^{-8} \text{ mol}^2.l^{-2} > 1,1 \times 10^{-10} \text{ mole}^2.l^{-2}$$

\Rightarrow **Donc il y a précipitation de $BaSO_4$ avec retour aux conditions d'équilibre :**

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2.l^{-2}$$

✓ $[Cl^-] = 5 \times 10^{-6}M$ et $[Ag^+] = 5 \times 10^{-6}M$

$$\Rightarrow [Ag^+][Cl^-] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol}^2.l^{-2} < 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2.l^{-2}$$

\Rightarrow **Donc, pas de précipitation de $AgCl$.**

4. Facteurs influençant la solubilité.

4.1. Influence de la température.

K_s est une constante d'équilibre, on peut donc lui appliquer **les lois déplacement d'équilibre.**



Si $\Delta H > 0$:

Si la Température augmente : évolution du système dans le sens de la réaction **endothermique**
sens (1) : dissolution \uparrow : $K_s \uparrow$ (solubilité \uparrow)

Si $\Delta H < 0$:

Si la Température augmente : évolution du système dans le sens de la réaction **endothermique**
sens (2) : dissolution \downarrow : $K_s \downarrow$ (solubilité \downarrow)

Exemple :



La réaction est exothermique dans le sens 1, si on augmente la température donc la réaction va se déplacer dans le sens endothermique \Rightarrow sens 2 et par suite **solubilité diminue**

4.2. Effet d'ions commun

On recherche la solubilité de AB dans une solution d'électrolyte fort AC.

Soit



⌋

A⁺: ion commun

4.2.1. Qualitativement.

L'introduction de AC dans la solution va augmenter la concentration de A⁺ (ion commun) au niveau de l'équilibre.

Donc il y a perturbation de l'équilibre qui va évoluer dans le sens de diminution la concentration de A⁺ c'est-à-dire dans le sens (2), donc sens de la précipitation de AB. Nous avons donc une diminution de la solubilité de AB.

On dit qu'il y a un recul de la solubilité par effet d'ion commun.

4.2.2. Quantitativement.

AB ⌋	\rightleftharpoons	A ⁺	+ B ⁻
		S + [AC]	s

$$K_s = [A^+][B^-]$$

$$K_s = (S + [AC]) \times S$$

Si la solubilité est négligeable devant la concentration de AC on peut écrire que :

$$K_s = [AC] \times S$$

Donc

$$S = \frac{K_s}{[AC]}$$

4.3. Influence du pH.

Exemple 1 :



⌋

Si on ajoute un acide fort donc les ions H₃O⁺ avec la base conjuguée CH₃COO⁻ :

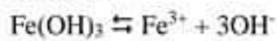


⇒ Consommation des ions CH_3COO^-

⇒ Déplacement de l'équilibre le sens (1) : dissolution de CH_3COOAg .

⇒ Augmentation de la solubilité. La diminution du pH provoque une augmentation de la solubilité de CH_3COOAg .

Exemple 2 :



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

1

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3$$

$$s = [\text{Fe}^{3+}] = K_s \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e} \right)^3$$

- Si $\text{pH} \downarrow \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow \Rightarrow s \uparrow$

- Si $\text{pH} \uparrow \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow \Rightarrow s \downarrow$