



Frédéric Elie on
ResearchGate

Eau céleste et oxydoréduction

Frédéric Elie

novembre 2004

Copyright France.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Voici quelques expériences très simples avec du sulfate de cuivre: fabrication de l'eau céleste, déshydratation et réhydratation du sulfate de cuivre, mise en évidence d'une réaction d'oxydo-réduction entre le cuivre et le zinc. Quelques notions sur les hydroxydes seront introduites en cette occasion...

SOMMAIRE

- 1 - Sulfate de cuivre
 - 1-1 – *Présentation*
 - 1-2 - *Expérience 1: obtention de cristaux*
- 2 - Déshydratation et réhydratation du sulfate de cuivre
 - 2-1 - *Expérience 2: déshydratation*
 - 2-2 - *Expérience 3: réhydratation du sulfate de cuivre anhydre*
- 3 - Caractère acide de la solution de sulfate de cuivre
 - 3-1 - *Expérience 4: sulfate de cuivre dans l'éthanol*
 - 3-2 - *Expérience 5: pH de la solution de sulfate de cuivre*
- 4 - Formation d'hydroxydes
 - 4-1 - *Expérience 6: hydroxyde de cuivre*
 - 4-2 - *Expérience 7: l'eau céleste*
 - 4-3 - *Expérience 8: hydroxyde de zinc*
- 5 - Interprétation de l'expérience 8: oxydoréduction du cuivre et du zinc
 - 5-1 – *Réaction d'oxydo-réduction*
 - 5-2 - *Expérience 9: pile Daniell sommaire*
- 6 - Introduction aux ions complexes, aux hydroxydes, aux sels et à la dissolution
 - 6-1 - *ions complexes*
 - 6-2 - *Hydroxydes métalliques*
 - 6-3 – *Sels*
 - 6-4 - *Solubilité et précipitation des sels*
- Bibliographie

1 - Sulfate de cuivre

1-1 - Présentation

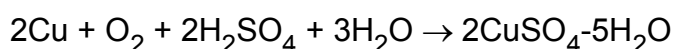
Le sulfate de cuivre est un sel de cuivre, se présentant sous la forme pentahydratée (c'est-à-dire associée à 5 molécules d'eau), de formule: $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Sa présentation commerciale en poudre bleue correspond à cette forme hydratée. Dissoute dans l'eau jusqu'à saturation cette poudre donne une solution liquide bleue, jadis appelée le vitriol bleu. Masse volumique de la poudre: $2,284 \text{ g/cm}^3$. A l'état naturel le sulfate de cuivre se trouve dans la chalcantite (voir photo).



*mineral de cuivre de chalcantite
forme cristalline: prismatique ou tabulaire
mineral soluble dans l'eau: au contact de l'air
humide, se décompose lentement en poudre
verdâtre (le sulfate de cuivre doit donc être
conservé dans un emballage étanche)*

source photo: guide des minéraux Hachette

Obtention par le procédé Oker: par dissolution de granulés de cuivre dans l'acide sulfurique dilué et chaud, et barbotage de l'air:



1-2 - Expérience 1: obtention de cristaux

On peut obtenir des cristaux de sulfate de cuivre à partir d'une solution de la manière suivante:

- obtenir une solution saturée de sulfate de cuivre à partir de la poudre: verser dans un bécher de l'eau, puis de la poudre que l'on mélange à l'eau, au fur et à mesure jusqu'à ce qu'elle ne se dissolve plus dans la solution. Verser en le filtrant l'ensemble dans un autre bécher: la solution obtenue, séparée des parties solides qui n'ont pas pu se dissoudre et retenues par le filtre, est la solution saturée.
- mettre à chauffer la solution saturée (attention: le bécher ne doit pas être au contact de la flamme, utiliser un support conducteur de la chaleur). Pendant le chauffage, jusqu'à ébullition, ajouter progressivement de la poudre tant qu'elle arrive à se dissoudre.
- lorsque la poudre ne se dissout plus et reste solide au fond du bécher, arrêter le chauffage
- retirer avec précaution le bécher du brûleur, le poser sur une surface non froide, et laisser refroidir pendant plusieurs minutes. Au cours du refroidissement j'ai observé la formation de cristaux au fond du bécher et à la surface. Si un fil a été placé au milieu de la solution dès le début du refroidissement, les cristaux se forment aussi sur lui.
- à la fin, lorsque la solution est parfaitement refroidie, retirer les cristaux et le fil au bout

duquel se sont amalgamés des cristaux. Vus à la loupe, ils présentent des facettes rhomboédriques. Voir photos ci-après:



cristallisation du sulfate de cuivre pendant le refroidissement d'une solution saturée



cristaux de sulfate de cuivre après refroidissement d'une solution saturée - à droite, les cristaux se sont agglomérés sur un fil qui trempait dans la solution

2 - Déshydratation et réhydratation du sulfate de cuivre

2-1 - Expérience 2: déshydratation

Les cristaux de sulfate de cuivre hydraté sont des édifices atomiques où sont incluses des molécules d'eau. Celles-ci sont enlevées par chauffage:

Au fond d'un bécher verser un peu de poudre bleue de sulfate de cuivre hydraté, et le faire chauffer (rappel: pas de flamme en contact direct avec le récipient!)

Les cristaux virent du bleu au gris, tandis que de la buée se dépose au col du bécher, signe d'une perte de l'eau. La poudre gris clair qui reste au fond du bécher après chauffage est du sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 (photo ci-après).



à gauche: sulfate de cuivre hydraté

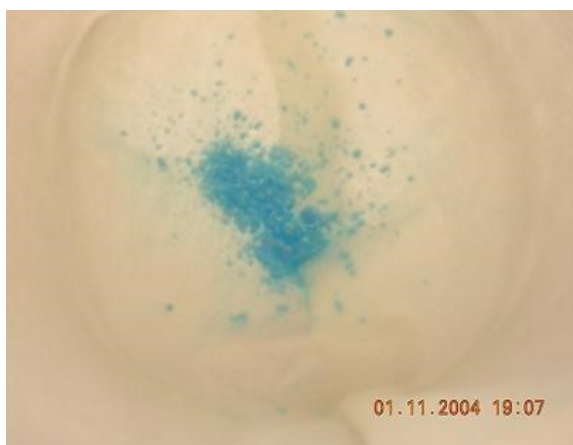
à droite: sulfate de cuivre anhydre obtenu par chauffage du précédent

2-2 - Expérience 3: réhydratation du sulfate de cuivre anhydre

Lorsqu'on verse un peu de sulfate de cuivre anhydre (expérience 2) sur un papier filtre imbibé

d'eau, il devient bleu très rapidement: il s'est réhydraté.

Une autre façon de montrer la réhydratation est la suivante: dissoudre la poudre de sulfate de cuivre anhydre dans l'eau. la solution obtenue devient bleue. Un thermomètre plongé dans l'eau montre une augmentation de la température au cours de la dissolution et de la réhydratation (T passe de 19°C à 22°C dans mon expérience): le processus est légèrement exothermique (photos ci-après).



*réhydratation du sulfate de cuivre
anhydre au contact d'un papier filtre
humidifié*

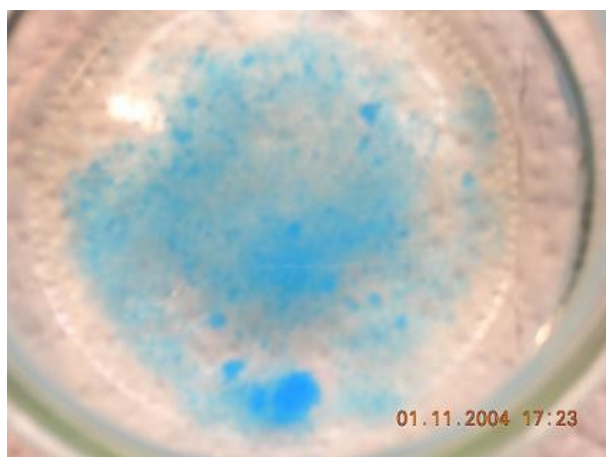


*propriété exothermique de la dissolution et
de la réhydratation du sulfate de cuivre
anhydre dans l'eau*

3 - Caractère acide de la solution de sulfate de cuivre

3-1 - Expérience 4: sulfate de cuivre dans l'éthanol

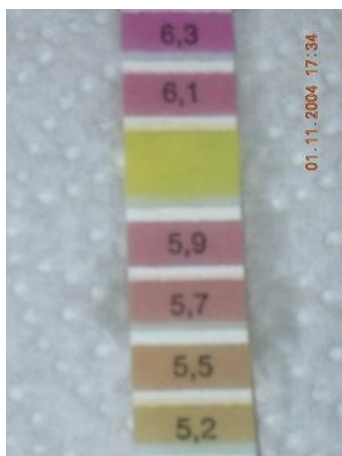
Si on verse de la poudre de sulfate de cuivre dans l'éthanol (alcool éthylique) et qu'on remue on s'aperçoit que les cristaux ne disparaissent pas: le sulfate de cuivre n'est pas soluble dans l'éthanol (voir photo); on montrerait de même qu'il l'est très peu dans le méthanol.



*le sulfate de cuivre reste
non dissout dans l'éthanol*

3-2 - Expérience 5: pH de la solution de sulfate de cuivre

Par contre, comme on l'a vu le sulfate de cuivre est complètement soluble dans l'eau. C'est une solution légèrement acide: avec du papier pH on trouve $\text{pH} \approx 5$ pour la solution utilisée dans l'expérience (voir photo). On doit donc s'attendre à une réaction de neutralisation par une base.

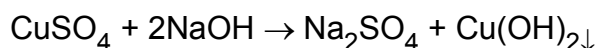


caractère acide de la solution de sulfate de cuivre saturée

4 - Formation d'hydroxydes

4-1 - Expérience 6: hydroxyde de cuivre

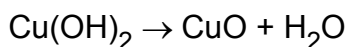
Dans un tube à essai contenant une solution de sulfate de cuivre (acide), verser une solution de soude NaOH (base): la neutralisation de l'acide par la base s'accompagne d'un précipité bleu, d'aspect gélatineux: c'est un hydroxyde métallique, l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (voir photo ci-après):



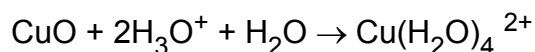
L'hydroxyde de cuivre ne se dissout pas dans un excès de soude, comme on peut le constater en continuant d'ajouter de la soude.

Remarque 1: dans la réaction précédente, on obtient aussi un sel, le sulfate de sodium Na_2SO_4 , dissout dans la solution. A l'état non dilué ce sel, hydraté, se présente sous forme de cristaux incolores et prismatiques appelés sel Glauber $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tant que la température est inférieure à 32°C . Au-dessus il est anhydre et cristallise sous forme rhomboédrique.

Remarque 2: l'hydroxyde de cuivre peut se déshydrater par simple chauffage, en donnant l'oxyde de cuivre (insoluble) et de l'eau:



et les solutions acides réagissent avec l'oxyde de cuivre pour donner l'aquacomplexe de cuivre de la solution de sulfate de cuivre (voir expérience 7):

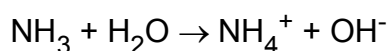




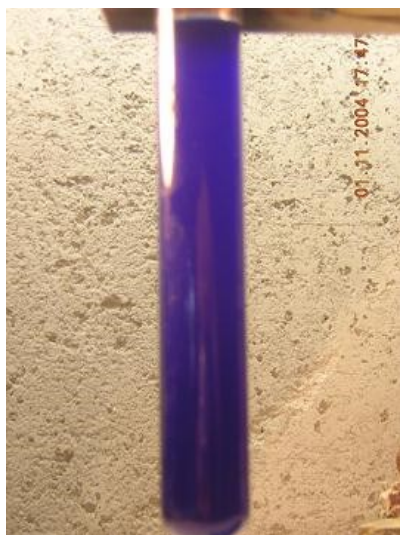
réaction de la soude sur une solution de sulfate de cuivre: formation d'un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre

4-2 - Expérience 7: l'eau céleste

Récupérer le précipité d'hydroxyde de cuivre de l'expérience 6, par filtration de l'ensemble et retrait de toute trace liquide de la solution. Mettre un échantillon dans un tube à essai propre et ajouter de l'ammoniaque (l'ammoniaque est la solution aqueuse de l'ammoniac NH_3 : c'est une base $\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$ issue de la réaction de dissolution du gaz ammoniac dans l'eau



Boucher le tube et secouer jusqu'à disparition complète de la phase solide. On obtient un liquide d'un bleu profond: c'est l'eau céleste (voir photo ci-après).



eau céleste

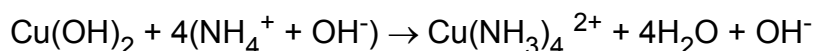
Pour comprendre cette formation, il faut d'abord prendre en compte que, dans la solution de sulfate de cuivre, l'ion cuivrique Cu^{2+} existe sous forme d'un aquacomplexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, et que c'est ce dernier qui réagit avec la base (comme ici l'ammoniaque). On a alors:

formation d'aquacomplexe en solution: $\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

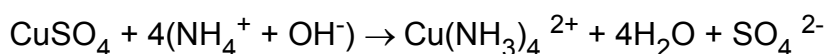
réaction avec l'ammoniaque: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 4(\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-) \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ (1)

qui fournit le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ caractéristique de l'eau céleste (je donnerai plus loin quelques explications sur les complexes). On remarquera que l'on obtient le même produit avec d'autres réactions:

- dissolution par l'ammoniaque du précipité d'hydroxyde de cuivre obtenu précédemment; la solution obtenue a un caractère basique (présence d'ion hydroxyde):

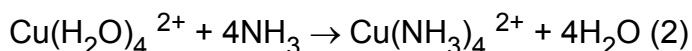


- dissolution des cristaux de sulfate de cuivre par l'ammoniaque:



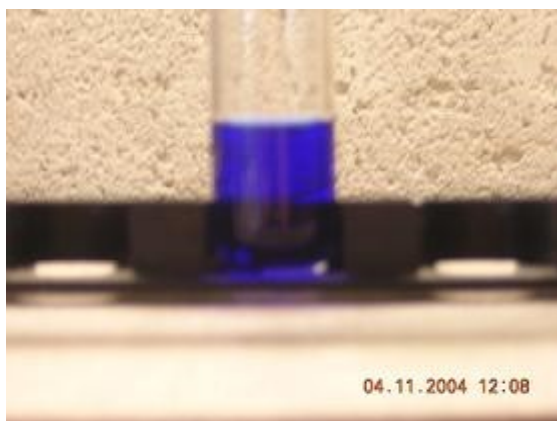
- action du gaz ammoniac NH_3 sur une solution de sulfate de cuivre: lors de sa dissolution dans l'eau de la solution le gaz ammoniac donne une solution d'ammoniaque, et la réaction avec l'aquacomplexe devient ensuite la même qu'en (1).

Toutes ces réactions se résument en celle-ci, mettant en jeu l'aquacomplexe du cuivre(II) et l'ammoniac:



Conclusion on obtient l'eau céleste:

- par dissolution par l'ammoniaque de l'hydroxyde de cuivre résultant de l'action d'une base sur la solution de sulfate de cuivre
- par dissolution de cristaux de sulfate de cuivre dans une solution d'ammoniaque (voir photo ci-après)
- par action du gaz ammoniac sur une solution de sulfate de cuivre



obtention de l'eau céleste par dissolution de cristaux de sulfate de cuivre dans une solution d'ammoniaque

Intérêt historique de l'eau céleste:

L'eau céleste servait jadis à tester la pureté en cuivre du sulfate de cuivre commercial. En effet, au début du XX^{ème} siècle, le sulfate de cuivre, principalement utilisé par les agriculteurs et les viticulteurs, avait un prix assez élevé. Des fraudeurs remplaçaient une proportion non négligeable de cuivre par du fer pour abuser les agriculteurs non avertis, ce qui n'affectait pas la couleur de la poudre à première vue. Pour tester la pureté du produit, il suffisait d'en dissoudre une pincée dans un verre d'eau (solution de sulfate de cuivre) puis d'ajouter un peu de solution d'ammoniaque. Si le liquide obtenu présentait une belle coloration bleue (comme ci-dessus) alors on avait affaire à de l'eau céleste et la poudre était pure. Au contraire, si elle prenait une couleur brune ainsi que des dépôts, c'était le signe de présence de sulfate ferreux: le produit était fraudé.

4-3 - Expérience 8: hydroxyde de zinc

Déposer quelques gouttes de solution de sulfate de cuivre sur une plaquette de zinc. Il se forme des tâches rougeâtres sur le zinc. Le phénomène est mieux mis en évidence lorsqu'on trempe la plaquette de zinc dans un bécher contenant la solution de sulfate de cuivre: la plaquette se couvre d'un dépôt rougeâtre (qui se détache facilement de son support), et progressivement la solution se décolore (voir photos).



tâches rouges sur le zinc provoquées par des gouttes de sulfate de cuivre



dépôt rougeâtre sur du zinc ayant trempé dans une solution de sulfate de cuivre

La décoloration de la solution initiale est le signe de la disparition de l'ion cuivrique: le dépôt rouge contient cet ion. Mais que contient alors la nouvelle solution décolorée? Pour le savoir on va faire un test à la soude: s'il conduit à un précipité blanc qui se redissout dans un excès de base pour donner une solution bleue, alors on pourra conclure qu'il s'agit d'hydroxyde de zinc, et que le zinc provient de la plaquette de zinc. L'expérience le confirme effectivement (voir photo ci-après).



précipité d'hydroxyde de zinc par ajout de soude dans la solution décolorée issue du trempage du zinc dans la solution de sulfate de cuivre

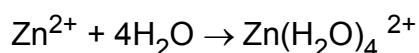
Le précipité, séparé de la solution décolorée, se dissout bien dans l'excès de soude en donnant une solution bleue (voir photo ci-après):



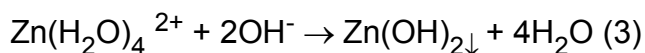
*redissolution du précipité obtenu
précédemment dans un excès de soude*

Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

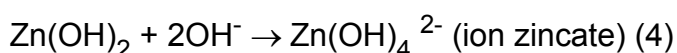
- le zinc, sous forme d'ion zinc(II) Zn^{2+} , en provenance de la plaquette se dissout dans la solution de sulfate de cuivre en réagissant avec l'eau de celle-ci: cette hydratation de l'ion zinc(II) conduit également à un aquacomplexe, du zinc cette fois:



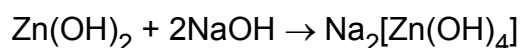
- formation du précipité d'hydroxyde de zinc par action de la soude (ou de toute base) dans la solution décolorée contenant l'aquacomplexe de zinc:



- dissolution du précipité et formation de l'ion zincate (anion complexe) dans un excès de soude (ou de toute base):



- Remarque: dans le cas particulier de la soude l'équation (4) s'accompagne de la formation du zincate de sodium $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ sous forme non dissociée (c'est-à-dire sans dissolution ionique):



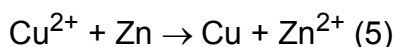
On montrerait sans difficulté (exercice !) qu'en présence d'ammoniaque au lieu de soude, l'hydroxyde de zinc donnerait le complexe $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (comparer avec le cas de l'hydroxyde de cuivre).

5 - Interprétation de l'expérience 8: oxydoréduction du cuivre et du zinc

5-1 – Réaction d'oxydo-réduction

A partir de l'ion cuivrique issu de la solution de sulfate de cuivre, il y a eu dépôt de cuivre sur le

zinc, tandis que, à partir du zinc, il y a eu transfert d'ion zinc(II) vers la solution. Les ions cuivrique ont accepté des électrons cédés par les atomes de zinc, lesquels sont devenus des ions zinc(II). Ceux-ci ont migré vers la solution par l'action des ions hydroxydes OH^- issus de la décomposition ionique de l'eau. La réaction du transfert d'électrons du zinc vers le cuivre est une réaction d'oxydoréduction: le zinc a donné (réducteur) et le cuivre a reçu (oxydant) des électrons:



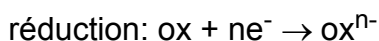
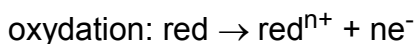
Le transfert d'électrons du zinc vers le cuivre a été possible parce que le zinc est plus réducteur que le cuivre: il cède ses électrons plus facilement que le cuivre. En fait la réaction (5) est le bilan des deux réactions suivantes:

- cession des électrons par le zinc: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Le zinc se comporte comme une cathode (pôle électrique négatif) par rapport au cuivre
- acceptation des électrons par le cuivre: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. Le cuivre se comporte comme une anode (pôle électrique positif) par rapport au zinc.

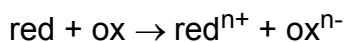
Pour quantifier l'aptitude à céder ou à accepter des électrons on utilise le potentiel d'oxydoréduction donné par la **loi de Nernst** (1890):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log [\text{ox}]/[\text{red}] \quad (6)$$

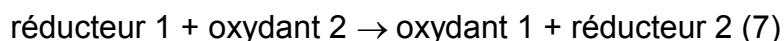
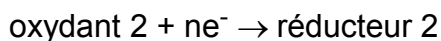
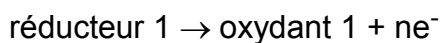
où: R constante molaire des gaz parfaits (= 8,31 J/K), n valence de l'ion, F valeur du **Faraday** (= 96500 coulombs), T température (en K), E_0 constante indépendante de la concentration mais dépend de la température, s'appelle le potentiel normal du métal. Sachant que l'oxydation est une perte d'électrons et que la réduction est un gain d'électrons, lorsque deux composants chimiques sont en présence, on appelle réducteur (red) celui qui perd les électrons et oxydant (ox) celui qui gagne les électrons: le réducteur est donc oxydé par l'oxydant, et l'oxydant est donc réduit par le réducteur:



(où n est le nombre d'électrons pouvant être perdus ou gagnés par l'ion, c'est-à-dire la valence de l'ion); le bilan de ces deux réactions donne:



Comme red^{n+} peut gagner des électrons pour former de nouveau red, alors il est l'oxydant associé à red. De même, ox^{n-} peut perdre des électrons pour former de nouveau ox, il est donc le réducteur associé à ox. On définit ainsi les couples oxydant/réducteur (ou "redox") et les réactions ci-dessus se réécrivent plus rigoureusement:



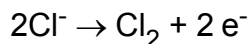
La réaction (5) correspond bien à (7) dans laquelle on a: réducteur 1 = Zn, oxydant 2 = Cu^{2+} , oxydant 1 = Zn^{2+} , réducteur 2 = Cu, et les couples rédox, toujours écrits dans l'ordre oxydant/réducteur, sont dans ce cas: (Zn^{2+}/Zn) et (Cu/Cu^{2+}). Lorsque les éléments d'un couple rédox constituent les électrodes plongeant dans un milieu conducteur de charges électriques (tel un électrolyte), les électrodes sont à des potentiels électriques différents puisqu'il est possible aux charges de migrer de l'électrode réducteur vers l'électrode oxydant. La différence de potentiel entre l'oxydant et le réducteur d'un même couple, prise aux conditions standard de température (25°C), est le potentiel normal du couple rédox E_0 : c'est une caractéristique propre du métal. On peut classer les métaux par ordre croissant de leurs potentiels standard, et comme ceux-ci sont écrits dans le sens oxydant/réducteur, si un métal A possède un potentiel standard plus élevé qu'un métal B, alors A est plus oxydant que B ou, ce qui revient au même, B est plus réducteur que A: c'est donc B qui cèdera des électrons à A. Ainsi, dans notre expérience, on a pour le zinc $E_0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ volt} < E_0 (\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ volt}$: le zinc est plus réducteur que le cuivre et lui transférera ses électrons (valence $n = 2$).

A la température de 25°C, pour un couple redox, que l'on peut écrire (M^{n+}/M), le potentiel entre le cation métallique M^{n+} en solution aqueuse et le métal M se déduit de la relation (6) en faisant $[\text{ox}] = [\text{M}^{n+}]$ et $[\text{M}] = 1 \text{ mol/litre}$:

$$E = E_0 + 0,06/n \cdot \log[\text{M}^{n+}] \quad (8)$$

puisque l'on a: $RT/F = 0,06$.

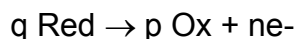
Attention: dans les formules de Nernst (6) ou (8), si les réactions font intervenir des coefficients stoechiométriques différents de l'unité, on doit généraliser le rapport des concentrations finale et initiale $[\text{ox}]/[\text{red}]$ par la constante d'équilibre de la réaction. Par exemple, pour le chlore:



on doit écrire: $E = E_0 + 0,06/2 \cdot \log[\text{Cl}_2]/[\text{Cl}]^2$. L'expression générale de la formule de Nernst est finalement:

$$E = E_0 + RT/Fn \cdot \log K \quad (9)$$

où $K = [\text{ox}]^p/[\text{red}]^q$ est la constante d'équilibre de la réaction redox:



Cette remarque permet de comprendre que le potentiel standard dépend du pH de la solution électrolytique où trempent les électrodes, dans le cas où les réactions d'oxydoréduction font intervenir les ions H_3O^+ ou OH^- (voir tableau ci-dessous). Par exemple pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ la réaction redox fait intervenir l'ion hydronium:



(9) donne alors:

$$E = E_0 + 0,06/5 \cdot \log [\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}] = E_0' + 0,06/5 \cdot \log [\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$$

qui introduit ainsi le potentiel normal apparent qui dépend du pH:

$$E_0' = E_0 - 0,06 \times 8/5 \cdot \text{pH}$$

(rappel: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, voir [article acidité](#)).

Dans (8) on a $E = E_0$ lorsque $[\text{M}^{n+}] = 1$ mol/litre. La mesure du potentiel normal à 25°C est indépendante du pH si elle est faite en référence à un milieu pour lequel l'électrode de référence a un potentiel nul. L'électrode de référence en question est l'électrode normale à hydrogène pour laquelle on a $\text{pH} = 0$ donc $E(\text{H}_2) = 0$.

Ces précisions étant faites, les potentiels normaux d'oxydoréduction à 25°C sont donnés dans le tableau ci-joint. La classification des couples redox suit celle des électronégativités (théorie de Pauling, voir [article électronégativité](#)). Elle montre que le lithium est le réducteur le plus fort (le plus électropositif) et que le fluor est l'oxydant le plus fort (le plus électronégatif).

OXYDANT + e-	⇌	REDUCTEUR	E_0 (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	⇌	Li	-3,02
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	⇌	K	-2,92
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Ca	-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	⇌	Na	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Mg	-2,34
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	⇌	Al	-1,67
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Zn	-0,76
$\text{S} + 2\text{e}^-$	⇌	S^{2-}	-0,51
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	⇌	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,49
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Fe	-0,44
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Sn	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Pb	-0,13
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	⇌	$2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	0,00
$\text{S} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	⇌	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	⇌	Sn^{2+}	0,15
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Cu	0,34
$\text{I}_2 + 2\text{e}^-$	⇌	2I^-	0,54
$\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	⇌	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,68
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	⇌	Fe^{2+}	0,77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	⇌	Ag	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	⇌	Hg	0,85

OXYDANT + e-	⇌	REDUCTEUR	E ₀ (V)
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e}^-$	⇌	$\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	⇌	2Br^-	1,06
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ + 10\text{e}^-$	⇌	$\text{I}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$	⇌	$6\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	⇌	$\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,28
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	⇌	2Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^-$	⇌	$2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	⇌	Au	1,42
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^-$	⇌	$\text{Br}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^-$	⇌	$\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^-$	⇌	$\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	⇌	$4\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$	⇌	2SO_4^{2-}	2,05
$\text{F}_2 + 2\text{e}^-$	⇌	2F^-	2,85

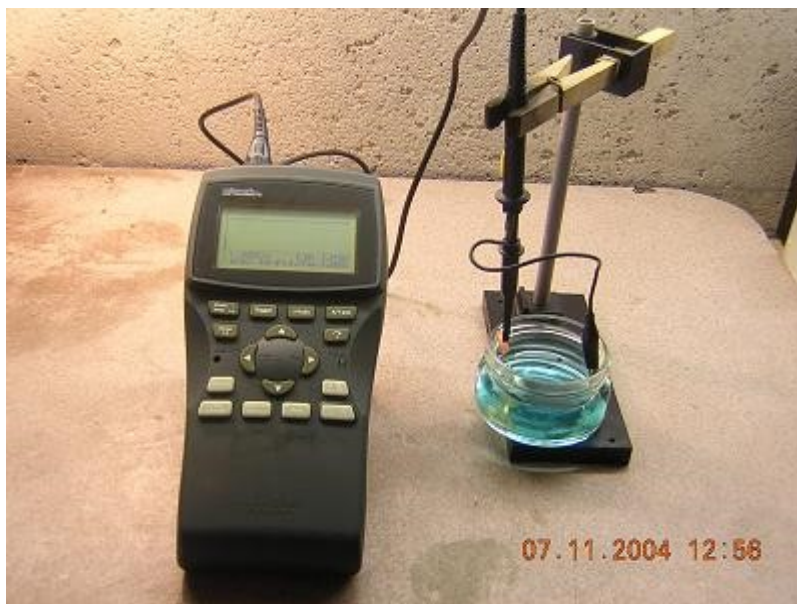
Pour le zinc et le cuivre objets de l'expérience 8 la ddp normale entre les électrodes de cuivre et de zinc trempant dans un électrolyte est égale à:

$$U = E_0(\text{Cu}) - E_0(\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

L'expérience 9 ci-après avait pour objet de s'en assurer très grossièrement:

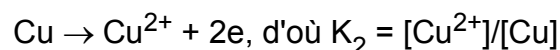
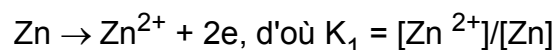
5-2 - Expérience 9: pile Daniell sommaire

Des morceaux de cuivre et de zinc reliés à un voltmètre trempent dans une solution de sulfate de cuivre qui sert d'électrolyte (voir photo ci-après). Au bout de quelques secondes la différence de potentiel lue vaut $U = 1,02 \text{ V}$, valeur assez proche des $1,10 \text{ V}$ attendus plus haut, vues les conditions sommaires de cette expérience réalisée sur un "coin de table" (soit un écart de 10%).



montage pour mesurer la ddp entre des électrodes de cuivre et de zinc trempant dans une solution de sulfate de cuivre

Peut-on expliquer cette différence entre les ddp théorique et mesurée par l'influence du pH de la solution? Non, car ni le cuivre ni le zinc ne font intervenir l'ion hydronium dans leurs réactions d'oxydoréduction. Peut-on alors y voir l'effet des concentrations des ions zinc ou cuivre dans la solution? Oui, bien sûr, car selon (9) les concentrations des réactions partielles et de la réaction bilan interviennent par la constante d'action de masse K:



et le bilan donné par (5): $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, d'où $K = [\text{Cu}][\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}] = K_1 / K_2$

La ddp mesurée est la différence des potentiels $E(\text{Zn})$ et $E(\text{Cu})$ aux électrodes, et correspond donc à $U = E_0(\text{Zn}) + 0,06/n. \log K_1 - E_0(\text{Cu}) - 0,06/n. \log K_2 = E_0(\text{Zn}) - E_0(\text{Cu}) + 0,06/n. \log K$, où $n = 2$ est la valence. La constante d'équilibre influence donc le potentiel mesuré. On peut calculer K lorsque la réaction est terminée: en effet la réaction se termine lorsque les concentrations atteignent des valeurs telles que les potentiels aux électrodes $E(\text{Cu})$ et $E(\text{Zn})$ sont égaux, donc lorsque $U = 0$:

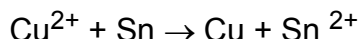
$$E(\text{Cu}) = E_0(\text{Cu}) + 0,06/n. \log K_2 = E(\text{Zn}) = E_0(\text{Zn}) + 0,06/n. \log K_1$$

soit: $\log (K_1/K_2) = \log K = n[E_0(\text{Cu}) - E_0(\text{Zn})]/0,06 = 2 \times 1,10/0,06$ c'à-d: $K = 10^{37}$, valeur très élevée de la constante d'équilibre qui montre que la réaction est totale. Par contre, au cours de la réaction les concentrations évoluent: celles de l'ion cuivrique et du zinc sont $1 - x$ (x : fraction de la concentration initiale, évolue avec le temps t) et celles de l'ion zinc(II) et du cuivre sont x . A un instant donné la constante d'équilibre vaut donc $K(t) = x^2/(1 - x)^2$ et la valeur de U n'est pas égale à la différence des potentiels normaux.

Les concentrations dépendent de la quantité d'électrolyte: elles sont faibles si celle-ci est importante. D'autre part, il faut une quantité suffisante d'électrolyte pour assurer la conduction des charges. Il y a donc un compromis sur la quantité et la concentration de l'électrolyte à trouver au niveau de l'expérience pour obtenir une valeur de U proche des potentiels normaux redox. Et il ne faut pas non plus attendre la fin de la réaction si l'on ne veut pas avoir une ddp U

qui soit faible: comme on vient de le voir, U décroît au cours du temps de la réaction pour s'annuler à la fin. Enfin, le degré de pureté des électrodes est un facteur qui influence le résultat (les électrodes doivent en outre être très bien décapées).

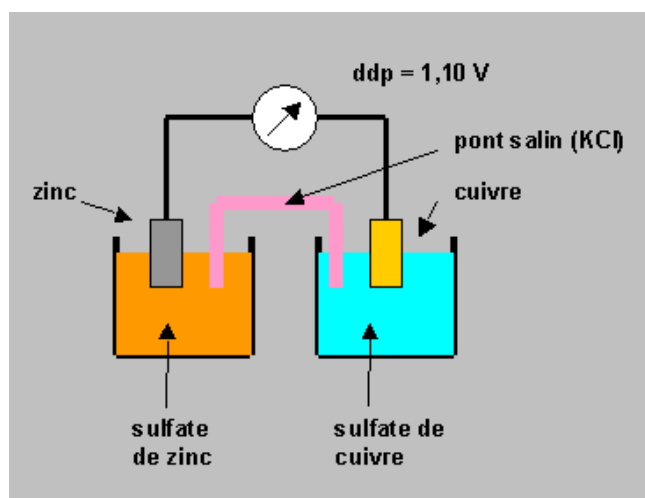
La même manipulation a été faite avec du cuivre et de l'étain. Le tableau ci-dessus montre qu'il y a deux potentiels normaux pour l'étain: le cuivre, moins réducteur que l'étain, réagira avec les ions d'étain qui sont les plus réducteurs, c'est donc le potentiel normal de $-0,14\text{ V}$ qu'il faut considérer pour l'étain, donc la réaction:



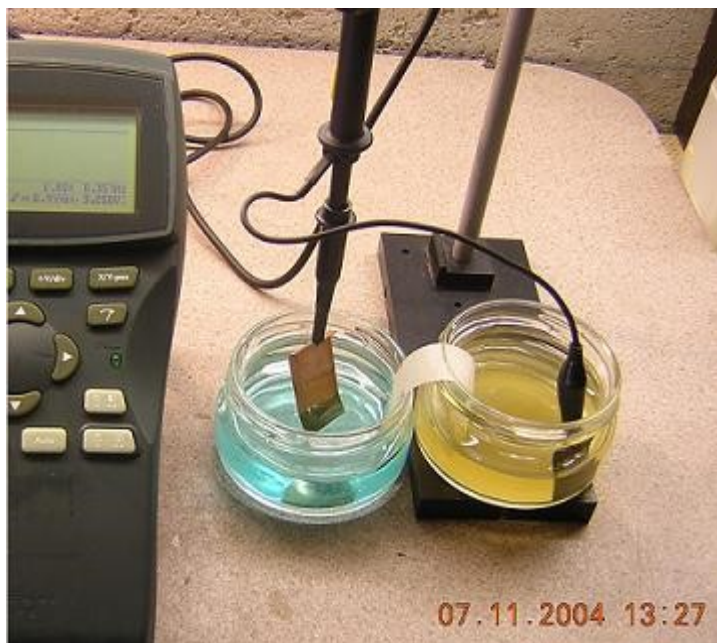
pour laquelle la ddp normale théorique entre électrodes est $0,34 - (-0,14) = 0,48\text{V}$. Avec mon montage je trouve $0,478\text{V}$, ce qui est plutôt excellent ! Un calcul identique au précédent montre que la constante d'équilibre de la réaction ci-dessus vaut $K = 10^{16}$. Pourquoi cette fois-ci un si bon accord, dans des conditions expérimentales similaires? Concentration? valeur de K plus faible? pureté de l'étain, qualité du décapage? vitesse de la réaction plus lente faisant que U ne décroît pratiquement pas?....

Quoi qu'il en soit, on voit que mesurer la ddp redox normale nécessite d'autres méthodes plus rigoureuses: elles font intervenir des électrodes de référence (électrode à hydrogène par exemple).

En toute rigueur pour obtenir des potentiels électriques proches des potentiels normaux des électrodes il faut que chacune d'elles trempent dans une solution contenant leurs anions respectifs avec qui elles forment les couples redox. Ainsi, l'électrode de cuivre doit tremper dans une solution de sulfate de cuivre ou toute solution contenant l'ion Cu^{2+} . De même, l'électrode de zinc doit tremper dans une solution de sulfate de zinc $\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, ou toute solution contenant l'ion zinc Zn^{2+} . Dans ces conditions, pour assurer la continuité électrique entre les électrodes il faut disposer un pont électrolytique entre les deux solutions (par exemple le pont contient une solution de chlorure de potassium KCl). A la place du pont on peut aussi séparer les deux solutions par une paroi perméable aux anions associés aux électrodes, comme par exemple un papier filtre imbibé d'une solution saline. On obtient ainsi une pile Daniell dont la force électromotrice à 25°C est rigoureusement égale à la différence entre les potentiels normaux, soit pour le cuivre-zinc $1,10\text{V}$, et dont le pôle moins (-) est l'électrode le plus réducteur (le zinc) et le pôle plus (+) l'électrode le plus oxydant (le cuivre).



N'ayant pas de sulfate de zinc, j'ai réalisé une ***pile Daniell*** sommaire à l'aide d'électrodes en cuivre et en fer trempant respectivement dans une solution de sulfate de cuivre et de sulfate de fer hydraté ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4^{2-}/7\text{H}_2\text{O}$), le pont salin était une bande de papier filtre imbibée de solution de chlorure de sodium (voir photo ci-après). Le potentiel normal du couple (Fe/Fe^{2+}) étant de -0,44V (cf tableau), on doit s'attendre à une ddp de la pile proche de $0,34 - (-0,44) = 0,78\text{V}$. Je trouve $U = 0,642\text{V}$, soit une erreur importante de 17%... De multiples facteurs peuvent conduire à cet écart: qualité des électrodes, pont salin (réactions éventuelles avec les anions), qualité de la solution de sulfate de fer, présence de réactions d'oxydoréduction du fer mettant en jeu le couple ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$) de potentiel normal 0,77V (voir tableau), durée de la réaction...



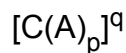
montage sommaire d'une pile Daniell avec des électrodes de cuivre et de zinc et des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de fer

6 - Introduction aux ions complexes, aux hydroxydes, aux sels et à la dissolution

Dans cet article nous avons eu l'occasion de rencontrer des notions importantes en chimie: l'oxydoréduction, présentée succinctement ci-dessus, mais aussi des ions complexes, des hydroxydes métalliques, des sels et des processus de dissolution (ou au contraire de formation de précipités). Voici un rapide tour d'horizon.

6-1 - ions complexes

Un ion complexe est formé d'un ion monoatomique C (ou ion-coordonnateur) uni à plusieurs autres ions, molécules ou atomes A (ou ion coordonné). Formule générale:



L'indice p est l'indice de coordination, caractéristique de C, et q est la charge qui résulte de la charge apportée par C et par A. Par exemple les ions métalliques M^{n+} sont hydratés en solution aqueuse sous forme d'un aquacomplexe de formule générale $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$. On a rencontré ce cas pour le cuivre hydraté dans la solution de sulfate de cuivre: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

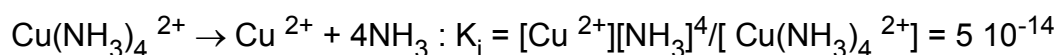
Nomenclature des ions complexes: dans l'ordre on cite coordonnateur-nombre des coordonnés-coordonnés. Exemple: l'ion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ s'appelle ion platini-hexachlorure (platine, hexa=6, chlore).

Nature des liaisons atomiques au sein des ions complexes: elle est décrite par la théorie de Werner-Sidgwick et met en jeu les liaisons suivantes (voir les notions dans les articles : [polarité de l'eau](#), [électronégativité](#), [liaisons ioniques](#)), lorsque le coordonnateur et le coordonné sont tous deux des ions

- covalentes semi-polaires, lorsque le coordonnateur et le coordonné sont tous deux des ions, également, ou lorsque le coordonnateur est un ion et le coordonné est une molécule dipolaire
- électrostatiques, lorsque le coordonnateur est un ion et le coordonné une molécule dipolaire.

La stabilité des liaisons dans les complexes suit la **loi de Pauling**: les ions complexes sont d'autant plus stables que la structure de l'ion coordonnateur est proche de celle d'un gaz rare.

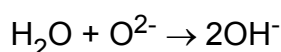
En solution, les ions complexes se dissocient en leurs ions, molécules ou atomes constitutifs. Ces produits de la dissociation sont en équilibre plus ou moins marqué avec le complexe initial. La constante d'action de masse s'appelle ici constante d'instabilité du complexe: si elle est élevée, la dissociation est presque totale donc le complexe est peu stable. Exemple du complexe formé dans l'eau céleste (expérience 7), l'ion cupritétramine:



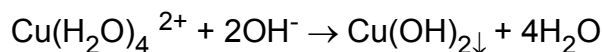
6-2 - Hydroxydes métalliques

Formule générale des hydroxydes métalliques: $\text{M}(\text{OH})_n$, où n électrovalence du métal M . Certains métaux donnent des hydroxydes différents selon leurs états d'oxydation, comme l'ion ferrique Fe^{3+} intervenant dans $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et l'ion ferreux Fe^{2+} intervenant dans $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dans le cas du fer.

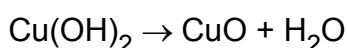
Les hydroxydes métalliques peuvent être solubles ou insolubles. Les hydroxydes solubles sont ceux des métaux des colonnes 1 et 2 de la **classification périodique de Mendeleiev**. Leurs solutions, toujours basiques, s'obtiennent par simple dissolution dans l'eau:



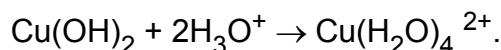
Mais la majorité des hydroxydes sont insolubles. Ces hydroxydes sont obtenus directement par action d'une base sur l'ion métallique, comme par exemple pour l'hydroxyde de cuivre vu plus haut (expérience 7):



Ces hydroxydes insolubles peuvent être déshydratés par simple chauffage: ils donnent un oxyde et de l'eau



et les acides agissent sur les hydroxydes insolubles en redonnant un aquacomplexe:

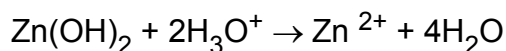


Caractère amphotère des hydroxydes métalliques:

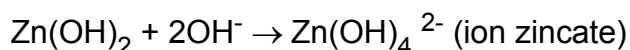
Certains hydroxydes métalliques sont des oxacides. Un oxacide est un acide dont la structure moléculaire comporte des groupements OH dans lesquels seuls les H reliés aux O peuvent former des ions hydronium H_3O^+ dans les solutions.

Lorsque l'hydroxyde est réellement un oxacide il possède un caractère amphotère, comme c'est le cas de l'hydroxyde de zinc, c'est-à-dire:

- il se dissocie en donnant une solution basique: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Cette décomposition est favorisée en milieu acide dans lequel on a:



- il se dissocie en donnant une solution acide: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$. Cette décomposition est favorisée en milieu basique dans lequel on a:



6-3 - Sels

Il est classique, mais inexact, de définir un sel comme le résultat de l'action d'un acide sur une base. Cette définition n'est pas compatible avec la **théorie de Brönsted** sur les acides et les bases (voir article [acides et indicateurs](#)). En fait la définition d'un sel repose sur sa structure cristalline ionique. Je n'en dirai pas plus sur ces critères dans le cadre de cet article.

Un sel peut être neutre, acide, ou bien basique:

- neutre si sa structure ne contient ni ion H^+ ni ion OH^- (aucun ion hydronium ou hydroxyde ne peut alors être libéré en solution)
- acide (ou hydrogéné-sel) si sa structure contient des ions H^+ (l'ion hydronium peut être libéré en solution)
- basique si sa structure contient des ions OH^- (l'ion hydroxyde peut être libéré en solution)

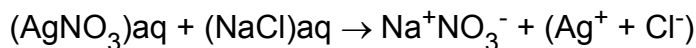
En général la structure des sels acides fait intervenir des liaisons par pont hydrogène, en plus des liaisons ioniques (voir article [liaisons chimiques](#)).

Règle de Berthollet sur la "double décomposition" d'un sel:

Lorsque dans une solution un sel est en présence soit d'un autre sel, soit d'un hydroxyde, soit d'un acide moléculaire, la réaction n'est possible que si les ions libérés sont compatibles en solution. S'il persiste des ions incompatibles en solution ils réagissent entre eux pour former un produit qui ne pourra plus participer aux réactions. Ce produit est alors une substance soit volatile (il s'échappe de la solution), soit insoluble (il est indifférent à la solution). C'est ce que Berthollet appelait **règle de "double décomposition"**.

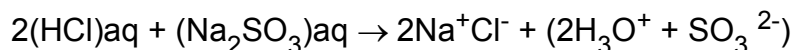
Ces réactions d'élimination des ions incompatibles en solution sont évidemment des réactions ioniques conduisant à des substances électriquement neutres. Par exemple:

- formation d'un précipité de chlorure d'argent insoluble par des ions incompatibles avec les ions de la solution, dans le cas de l'action du nitrate d'argent sur le chlorure de sodium:



$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ (incompatibles avec les autres ions en solution) $\rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ (précipité de chlorure d'argent)

- formation d'un produit volatile de dioxyde de soufre par des ions incompatibles avec les ions de la solution, dans le cas de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfite de sodium:



$2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ (incompatibles avec les autres ions en solution) $\rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (composé volatile de dioxyde de soufre)

6-4 - Solubilité et précipitation des sels

Vis-à-vis de la solubilité on classe les sels en trois familles:

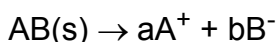
- sels solubles: solubilité > 10g/litre. Exemples: nitrates, acétates, chlorures, bromures et certains iodures, certains sulfates, tous les sels de sodium et de potassium
- sels insolubles: solubilité < 1g/litre. Exemples: certains carbonates (comme le carbonate de calcium CaCO_3 , voir article [chimie du calcium](#)), certains phosphates, certains hydrogénocarbonates, certains hydrogénophosphates, certains sulfures...
- sels peu solubles: solubilité comprise entre les valeurs ci-dessus.

La solubilité des sels dépend de la température. Précisons un peu cela...

Définition de la solubilité:

La solubilité est la concentration d'un composé dont la phase solide est en équilibre thermodynamique avec la solution (phase liquide): la solubilité est donc la concentration du composé quand la solution est saturée.

On suppose qu'un sel MA se décompose complètement en ses ions dans une solution (ionisation totale). On a donc la réaction:



où a et b sont les coefficients stoechiométriques des ions. Comme les ions de charge opposée sont associés par paires, on ne peut pas mesurer séparément les potentiels chimiques des ions A^+ et B^- , mais uniquement leur somme. On définit alors le potentiel chimique moyen de la solution:

$$\mu = (a\mu^+ + b\mu^-)/(a+b) = \mu_{\text{AB}}/(a+b) \quad (10)$$

où $\mu_{AB} = a\mu^+ + b\mu^-$ est le potentiel chimique du sel AB en phase solide (avant dissolution) et où μ^+ et μ^- sont les potentiels chimiques des ions. Ils s'expriment en fonction des potentiels standard, des activités a_k des ions ($k = A^+$ ou B^-), et de la température T, suivant la **théorie de Gibbs**:

$$\mu^+ = \mu^{+0} + RT \ln(a^+) \quad (11a)$$

$$\mu^- = \mu^{-0} + RT \ln(a^-) \quad (11b)$$

Pour une solution idéale (solution diluée vérifiant par exemple la **loi de Raoult**) les activités coïncident avec les fractions molaires: $a_k = x_k$. On appelle fraction molaire d'un constituant dans une solution, le ratio entre son nombre de moles et le nombre de moles du solvant:

$$x_k = N_k / N_{\text{solvant}}$$

on aura besoin par la suite d'utiliser les molarités (ou concentrations) et les molalités:

- molarité ou concentration: $[A_k]$ nombre de moles du soluté A_k par litre de solution. D'où la conversion: $x_k = [A_k]V_{ms}$, où V_{ms} volume molaire du solvant en litres
- molalité: m_k nombre de moles du soluté A_k par kg de solvant. D'où la conversion: $x_k = m_k M_s$, où M_s masse molaire du solvant. La molalité et la molarité sont relatives à leurs valeurs dans les conditions standard, de sorte que l'on obtient des quantités sans dimension, et dans tout ce qui suit cela sera sous-entendu: ainsi m_k sera écrit pour m_k/m_0 où la valeur standard vaut $m_0 = 1$ mol soluté/kg solvant. De même, $[A_k]$ écrit pour $[A_k]/c_0$ avec $c_0 = 1$ mol/litre solution.
- solubilité: s masse de sel dissous par litre de solvant (g/l), ou s_k masse d'ions libérés par litre de solvant. Conversion: $s_k = [A_k]M_k$, où M_k masse molaire de l'ion dissous.

Si la solution n'est pas idéale, l'activité est corrigée par le coefficient d'activité de Lewis γ_k tel que:

$$a_k = \gamma_k x_k$$

Développons le calcul (10) du potentiel chimique moyen de la solution et exprimons le potentiel chimique du sel en phase solide en fonction de lui:

$$\mu = (a\mu_+^0 + b\mu_-^0)/(a+b) + RT[\ln(\gamma_+ x_+)^{a/(a+b)} + \ln(\gamma_- x_-)^{b/(a+b)}] = \mu^0 + RT \ln[\gamma (x_+^a x_-^b)^{1/(a+b)}]$$

où l'on pose $\mu^0 = (a\mu_+^0 + b\mu_-^0)/(a+b)$ potentiel chimique moyen standard, et $\gamma = (\gamma_+^a \gamma_-^b)^{1/(a+b)}$ coefficient d'activité moyen. De (10), compte tenu de la définition de la molalité, on peut exprimer le potentiel du sel à l'aide de celle-ci:

$$\begin{aligned} \mu_{AB} &= (a+b)\mu = (a+b)\mu^0 + RT \ln[\gamma^{a+b} (x_+^a x_-^b)] = (a+b)\mu^0 + RT \ln[\gamma^{a+b} (m_+^a m_-^b) M_s^{a+b}] \\ &= (a+b)\mu^0 + (a+b)RT \ln M_s + RT \ln [\gamma^{a+b} (m_+^a m_-^b)] \end{aligned}$$

$$= \mu_{AB,m}^0 + RT \ln (a_+ a_-), \text{ puisque } a_+ a_- = \gamma^{a+b} (m_+^a m_-^b) \quad (12)$$

où la quantité $\mu_{AB,m}^0$ est le potentiel standard du sel exprimé avec la molalité m . L'expression précédente introduit la constante de solubilité:

$$K_s(T) = a_+ a_- = \gamma^{a+b} (m_+^a m_-^b) \quad (13)$$

qui est le produit des activités des ions en solution. On a aussi $\mu_{AB} = \mu_{AB}^0 + RT \ln a_{AB}$, avec a_{AB} activité du sel. Or cette activité est pratiquement égale à 1 pour une phase solide, donc il reste $\mu_{AB} = \mu_{AB}^0$ (le potentiel du sel est constant). De (12) et (13) on tire:

$$K_s(T) = a_+ a_- = \exp[(\mu_{AB}^0 - \mu_{AB,m}^0)/RT] \quad (14)$$

la relation fondamentale (14) montre que la constante de solubilité ne dépend que de la température, pour un sel donné.

Cas d'une solution idéale: il a lieu pour des sels faiblement solubles, la solution restant alors diluée. Dans ce cas, le coefficient d'activité vaut un et la relation (13) se simplifie en:

$$K_s(T) = a_+ a_- = m_+^a m_-^b = x_+^a x_-^b \quad (15)$$

On aurait trouvé cette relation, qui est la définition courante de la constante, ou produit de solubilité, en appliquant directement la loi d'action de masse à la réaction de dissolution $AB(s) \rightarrow aA_+ + bB_-$, supposée être un équilibre hétérogène:

$$K = [A_+]^a [B_-]^b = K_s$$

puisque $[AB(s)] = 1$ (solution saturée, par hypothèse).

Influence de la concentration d'un solvant ionique sur la solubilité d'un sel:

On démontre que, pour une solution réelle, l'activité dépend de la force ionique de la solution, par l'intermédiaire du coefficient d'activité (**théorie de Debye-Hückel**, 1923), et que par conséquent la solubilité croît avec la concentration du solvant lorsque celui-ci est un électrolyte.

Par exemple, pour la dissolution du chlorure d'argent $AgCl$ dans une solution d'acide nitrique HNO_3 , la solubilité $s = m_{Ag^+} = m_{Cl^-}$ varie avec la molalité de l'acide nitrique m_{NO_3} suivant la loi:

$$\log s = 1/2 \cdot \log K_s(T) + 0,509 \sqrt{m_{NO_3}}$$

où K_s est la constante de solubilité du chlorure d'argent donnée, comme toutes les autres, dans les conditions standard: solvant eau, $T = 293,15$ K, solution diluée idéale de molalité 1 mol/kg. Ce type de relation peut se vérifier dans des expériences de dissolution de sels dans des électrolytes assez faciles à faire (idée de manip...)

Quelques valeurs de constantes de solubilité (à 20°C):

- carbonates: $CaCO_3$: $4,8 \cdot 10^{-9}$; $CuCO_3$: $1 \cdot 10^{-10}$; $FeCO_3$: $2 \cdot 10^{-11}$; $PbCO_3$: $1 \cdot 10^{-13}$

- halogénures: AgCl: $1,6 \cdot 10^{-10}$; PbCl₂: $1,7 \cdot 10^{-5}$
- hydroxydes: Ca(OH)₂: $8 \cdot 10^{-6}$; Cu(OH)₂: $6 \cdot 10^{-20}$; Fe(OH)₂: $1 \cdot 10^{-15}$; Pb(OH)₂: $1 \cdot 10^{-16}$; Zn(OH)₂: $1 \cdot 10^{-17}$
- oxalates: CaC₂O₄: $2 \cdot 10^{-9}$
- acétates: AgCH₃CO₂: $2 \cdot 10^{-3}$
- sulfates: Ag₂SO₄: $1,2 \cdot 10^{-5}$; CaSO₄: $2,4 \cdot 10^{-5}$; PbSO₄: $2,1 \cdot 10^{-8}$
- sulfures: CuS: 10^{-40} ; FeS: 10^{-22} ; PbS (galène): 10^{-28} ; ZnS: 10^{-23}

Précipitation d'un sel dans une solution:

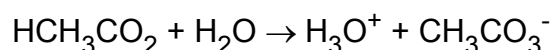
Deux ions A⁺ et B⁻ mis en présence dans une solution précipitent pour donner le sel AB si leurs concentrations sont telles que la solution est au minimum saturée en ce sel. Autrement dit il apparaît un précipité de sel si le produit des concentrations ioniques (ou produit ionique) est au moins égal à la constante de solubilité:



Exemple: dans une solution d'acide acétique HCH₃CO₂ (0,05M) de volume 50 cm³ on ajoute 1g de nitrate d'argent AgNO₃. Le produit obtenu est l'acétate d'argent AgCH₃CO₂ ($K_s = 2 \cdot 10^{-3}$) suivant la réaction:



Ce sont les ions qui interviennent. Pour l'acide acétique en solution:



Soit $x = [CH_3CO_3^-] = [H_3O^+]$ la concentration de l'ion B⁻ de la relation (16). La loi d'action de masse détermine la constante d'acidité de l'acide acétique qui est connue et qui vaut:

$$K_A = [CH_3CO_3^-][H_3O^+]/[HCH_3CO_2] = 1,8 \cdot 10^{-5} = x^2/[HCH_3CO_2]$$

Avec $[HCH_3CO_2] = 0,05$ on déduit: $x = [CH_3CO_3^-] = (K_A [HCH_3CO_2])^{1/2} = \sqrt{(0,05 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5})} = 9,5 \cdot 10^{-4}$. Quant à l'ion correspondant à A⁺ dans la relation (16), c'est Ag⁺ qui intervient dans Ag⁺NO₃⁻. On pose $y = [Ag^+] = [AgNO_3] = n/V = m/M/V = 1g/170g/50 \cdot 10^{-3} \text{ litre} = 0,12 \text{ mol/l}$ (relative à 1 mol/l comme rappelé plus haut !) = 0,12.

Données: masse de nitrate d'argent $m = 1g$, masse molaire du nitrate d'argent $M = 170g$, volume de solution $V = 50 \text{ cm}^3 = 0,05 \text{ litre}$. On peut maintenant calculer le produit ionique:

$$[CH_3CO_3^-][Ag^+] = xy = 0,12 \cdot 9,5 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-4} < K_s = 2 \cdot 10^{-3}$$

conclusion: le produit ionique est inférieur à la constante de solubilité, le sel ne précipite donc pas.

Bibliographie

- Hans Breuer: *Atlas de la chimie* - Librairie générale française, 2000
- Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff: *Chimie industrielle* - Masson, Paris, 1997
- Maurice Ravaille: *Chimie générale* - J-B. Baillière éd., 1968
- Régis David, Jacques Benoit: *Chimie pratique* - Vuibert, Paris, 1973
- A. Chaplet: *Les recettes du laboratoire* - Masson, Paris, 1913
- A. Lapreste: *Manipulations de chimie* - F-E. André-Guédon éd., Paris, 1901
- Ilya Prigogine, Dilip Kondepudi: *Thermodynamique* - éd. Odile Jacob, Paris, 1999