

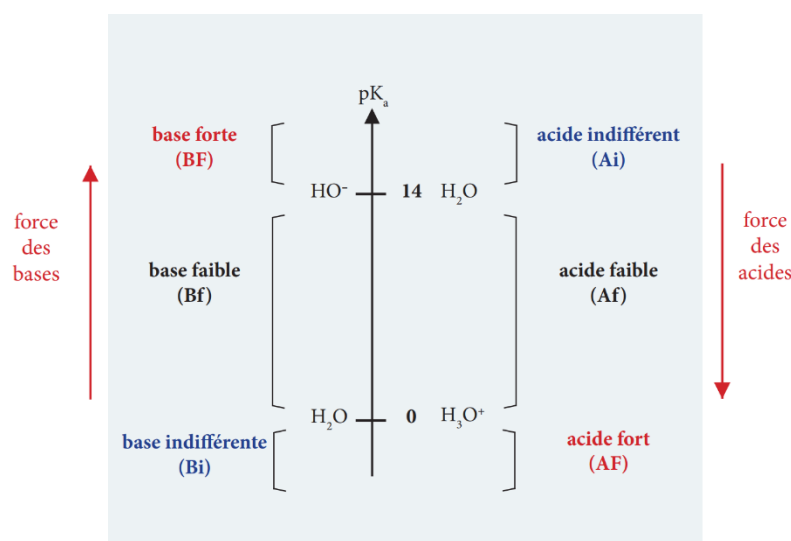
Récap de chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

1. Equilibre acido-basique

- Un **acide de Brønsted** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs **protons** et une **base de Brønsted** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs **protons**.
- $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ de $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ}$ et $\text{p}K_a = -\log K_a$.
- Un **ampholyte** (ou **espèce amphotère**) est une espèce pouvant se comporter à la fois comme un **acide** et comme une **base**.
- La réaction d'**autoprotolyse** de l'eau est $2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^{\circ 2}} = 10^{-14}$ (**produit ionique de l'eau**) et $\text{p}K_e = 14$ à 25°C .



- Relation de Henderson** : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$
- Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie pas ou peu par dilution ou par ajout modéré d'acide ou de base.

Pour préparer une solution tampon, il est possible de :

- mélanger deux volumes identiques d'une solution d'acide faible et d'une solution de sa base conjuguée à la même concentration
- ajouter une solution de base forte dans une d'acide faible jusqu'à la demi-équivalence
- ajouter une solution d'acide fort dans une de base faible jusqu'à la demi-équivalence

- Une **réaction acido-basique** est un échange de proton entre deux couples acide/base :
 $A_1H_{(aq)} + A_{2(aq)}^- = A_{1(aq)}^- + A_2H_{(aq)}$ de $K^\circ = \frac{K_{acide}}{K_{base}} = 10^{pK_{base} - pK_{acide}}$

$K^\circ = 10^{+ \Delta pK_a }$	$K^\circ = 10^{- \Delta pK_a }$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

2. Equilibre d'oxydoréduction

- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs **électrons** et un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs **électrons**.
- Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.
- Une réaction d'**oxydation** correspond à une **perte** d'électron (réducteur \rightarrow oxydant) et une réaction de **réduction** correspond à un **gain** d'électron (oxydant \rightarrow réducteur).
- Dans le cas où le réactif joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur, la réaction d'oxydoréduction est appelée **dismutation**. La réaction inverse est qualifiée de **médiamutation** (ou rétrodismutation).
- Relation de Nernst : $E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{1}{Q_{red}}\right)$ pour $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$
- Relation de Nernst à 25 °C : $E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,059}{n} \cdot \log\left(\frac{1}{Q_{red}}\right)$
- Plus la valeur du potentiel standard est **élevée**, plus l'**oxydant** du couple est **fort**. Plus la valeur du potentiel standard est **faible**, plus le **réducteur** du couple est **fort**.
- Pour une réaction rédox échangeant n électrons, $\log(K^\circ) = \frac{n}{0,059} \cdot (E_{Ox}^\circ - E_{Red}^\circ)$
- À l'équilibre, les potentiels de chaque couple en solution sont égaux.

$K^\circ = 10^{+\frac{n}{0,059} \Delta E^\circ}$	$K^\circ = 10^{-\frac{n}{0,059} \Delta E^\circ}$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

- Une **demi-pile** (ou **électrode**) est un système constitué d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique (**électrolyte**) mettant en jeu les deux espèces d'un couple d'oxydoréduction.
- Une **pile** est un dispositif permettant de **convertir l'énergie chimique** (grâce à une réaction chimique **spontanée** d'oxydoréduction) en **énergie électrique**. Elle est constituée de **deux demi-piles reliées par un pont salin**.
- L'**anode** est l'électrode où se produit une réaction d'**oxydation** et la **cathode** est l'électrode où se produit une réaction de **réduction**.
- L'électrode dont le potentiel est le **plus élevé** (resp. le **plus faible**) constitue le **pôle +** (resp. le **pôle -**) de la pile.
- La **force électromotrice** ou **tension à vide** e est donnée par f.e.m = $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$
- La **capacité d'une pile** correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) que peut débiter une pile entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

3. Diagramme E -pH

- Convention de tracé : frontière entre deux espèces dissoutes, par exemple I_2/I^- :
 - les deux concentrations sont égales à C_{tra} à la frontière : $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$
 - la somme des concentrations des espèces dissoutes est égale à C_{tra} : $[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$
 - la somme des concentrations en atome est égale à C_{tra} : $2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = C_{\text{tra}}$
- Pour placer les espèces sur un diagramme E -pH, il faut :
 - déterminer le nombre d'oxydation de chaque espèce
 - former les couples acide-bases
 - placer les espèces sur un digramme du no en fonction du pH
 - déterminer le placement sur le diagramme E -pH

- **Frontières horizontales** : lorsque deux espèces échangent uniquement des électrons. L'équation de la frontière est indépendante du pH.
- **Frontière verticale** : lorsque deux espèces échangent uniquement des protons. L'équation de la frontière est indépendante du potentiel.
- **Frontière oblique** : lorsque deux espèces échangent des électrons et des protons. L'équation de la frontière varie linéairement avec le pH.
- Un oxydant et un réducteur réagissent **favorablement** lorsque les domaines correspondant à l'oxydant et au réducteur sont **disjoints**. Au contraire, s'il existe un **domaine commun** de stabilité, les espèces sont **compatibles** et ne conduisent pas à une réaction d'oxydoréduction favorable.

4. Equilibre de complexation

- Un **complexe métallique** (composé de coordination) est un édifice polyatomique composé d'un **centre métallique** (souvent un cation métallique) autour duquel sont liés (ou coordonnés) des **ligands** (anioniques ou neutres).
- $M_{(aq)} + n L_{(aq)} = ML_{n(aq)}$ et $\beta_n = \frac{[ML_n] \cdot (C^\circ)^n}{[M] \cdot [L]^n}$
- $ML_{i-1(aq)} + L_{(aq)} = ML_{i(aq)}$ et $K_{f_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}} \cdot (C^\circ)}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$
- $ML_{n(aq)} = M_{(aq)} + n L_{(aq)}$ et $K_d = \frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}{[ML_n]_{\text{éq}} \cdot (C^\circ)^n}$
- $ML_{i(aq)} = ML_{i-1(aq)} + L_{(aq)}$ et $K_{d_i} = \frac{[ML_i]_{\text{éq}} \cdot (C^\circ)}{[ML_{i-1}]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}}$
- $K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}} = \frac{\beta_{i-1}}{\beta_i}$
- $\log \beta_n = \log(\prod_{i=1}^n K_{f_i}) = \sum_{i=1}^n \log(K_{f_i}) = \sum_{i=1}^n \log\left(\frac{1}{K_{d_i}}\right) = \sum_{i=1}^n pK_{d_i}$

<p>accepteur de L donneur de L</p>	<p>accepteur de L donneur de L</p>
$K^\circ = 10^{+ \Delta pK_d }$	$K^\circ = 10^{- \Delta pK_d }$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

- **Attention !** La comparaison des valeurs de pK_d n'a de sens que si le **même nombre de ligands est échangé** pour les couples comparés.

<p>accepteur de M donneur de M</p>	<p>accepteur de M donneur de M</p>
$K^\circ = 10^{+ \Delta pK_d }$	$K^\circ = 10^{- \Delta pK_d }$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

5. Équilibre de précipitation et de dissolution

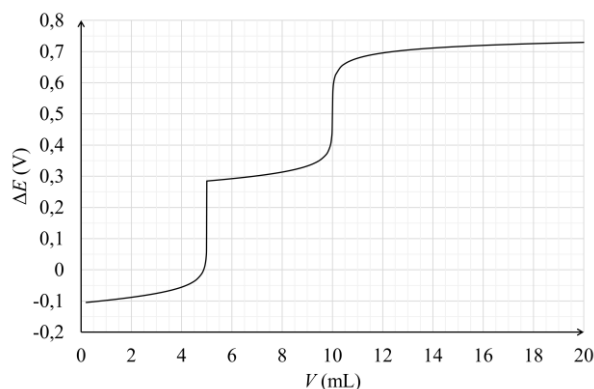
- **Dissolution** d'un solide ionique en ses **ions constitutifs** : $A_p C_{q s} = p A_{aq}^{q-} + q C_{aq}^{p+}$
- **Dissolution** d'un **solide moléculaire** ou d'un **gaz** : $M_{(s)} = M_{(aq)}$ ou $G_{(g)} = G_{(aq)}$
- Le **produit de solubilité** K_s associée à la réaction de **dissolution** :

solide ionique	solide moléculaire	gaz
$K_s = \frac{[A^{q-}]^p \cdot [C^{p+}]^q}{(C^\circ)^{p+q}}$	$K_s = \frac{[M]}{C^\circ}$	$K_s = \frac{[G] \cdot p^\circ}{C^\circ \cdot p(G)}$

- **Attention !** Pour utiliser le produit de solubilité, il faut que le solide soit présent en solution.
- **Précipitation** d'un solide formant un **précipité** : $p A_{(aq)}^{q-} + q C_{(aq)}^{p+} = A_p C_{(s)}$
- Conditions de précipitation :
 - Si $Q_r < K_s$, le système évolue dans le **sens direct**, donc il y a formation des ions et il n'y a **pas de précipitation**. La solution n'est **pas saturée**.
 - Si $Q_r > K_s$, le système évolue dans le **sens indirect**, et il y a **précipitation**. La solution est **saturée**.
 - Si $Q = K_s$, l'équilibre de précipitation est atteint. La solution est **saturée**.

<p>accepteur de C donneur de C</p>	<p>accepteur de C donneur de C</p>
$K^\circ = 10^{+ \Delta pK_s }$	$K^\circ = 10^{- \Delta pK_s }$
Réaction thermodynamiquement favorable	Réaction thermodynamiquement défavorable

- **Attention !** La comparaison des valeurs de pK_s n'a de sens que si le **même nombre de cations ou d'anions est échangé** pour les couples comparés.
- La **solubilité** d'un solide ou d'un gaz, notée s , est la **quantité maximale** de ce solide (ou de ce gaz) **qui peut être dissoute** dans un litre de solution (à une température donnée). Cette solubilité est **homogène à une concentration** et peut être exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Effet d'ions communs : lors de la dissolution d'un solide dans une solution contenant déjà **un de ses ions constitutifs** ou si un de ces ions sont ajoutés à une solution saturée en ce solide, la **solubilité de ce solide diminue par rapport à celle dans l'eau pure**.
- Lors d'un titrage, lorsque plusieurs espèces sont titrées, l'apparition du premier grain de solide est visible par la présence d'un point anguleux.



Titration d'un mélange d'ions iodure et chlorure. Un point anguleux est visible lors de l'apparition du premier grain de AgCl , une fois que tous les ions iodures ont été titrés.

- Diagramme E - pL : comme les diagrammes E - pH sauf qu'il est tracé en fonction du ligand. La même étude que dans le cas du diagramme E - pH peut être faite.