

Une solution est un mélange liquide homogène constitué :

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Solvant (espèce en excès) | Solutés |
|---------------------------|---------|

Électrolyte composé chimique qui se dissocie en ions.

Point méthode : équilibré une équation de réaction

Poser les conditions par des équations en

Il faut respecter la conservation de la matière et la conservation des charges

Point méthode : calcul des

| t=(mol) | 4Al  | 3O <sub>2</sub> | 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------|------|-----------------|---------------------------------|
| t=0     | 7    | 5               | 1                               |
| t=i     | 5    | 4,5             | 2                               |
| t=i+T   | 7-4x | 5-3x            | 1+2x                            |

Le réactif limitant :  $x_{max} = \frac{7}{4}$

Fraction de réactif pour Al :  $x_i = \frac{4 \times x_i}{7} = 29\%$

Les différents équilibres en solution aqueuse sont :

|                |                              |           |       |
|----------------|------------------------------|-----------|-------|
| Acido-basiques | De dissolution/précipitation | Complexes | Redox |
|----------------|------------------------------|-----------|-------|

Chacun de ces équilibres correspond à un échange entre un donneur et un accepteur appartenant au même couple.

| équilibre     | Donneur         | Accepteur | Particule échangée    |
|---------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| Acide-base    | Base            | Acide     | H <sup>+</sup> proton |
| Précipitation | Précipité       | Cation    | Anion                 |
| complexes     | ML <sub>n</sub> | M         | nL Ligand             |
| Redox         | Réducteur       | Oxydant   | Électron              |

Notation : Les ions [ions] et C<sub>i</sub> pour les molécules neutres.

## Équilibre acide base

Référence au cours de Thermodynamique

## Équilibre de solubilisation et précipitation

Seuil de solubilité ou saturation état lorsque le soluté ne se dissout plus.

Un précipité est la réaction inverse de la dissolution. Les composés en solution se regroupent et forme un solide.

Rmq : La précipitation est l'inverse de la dissolution.

Un précipité se forme soit par :

|                 |                    |
|-----------------|--------------------|
| Réaction simple | Un échange de ions |
|-----------------|--------------------|

Exemple : Échange de cations :  $MgCO_3(s) + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3(s) + Mg^{2+}$

On note K<sub>s</sub> la constante de dissolution. C'est le coefficient réactionnel (thermodynamique).

Rmq : On utilise généralement le  $pK_s$ .

La réaction est à :

| L'équilibre | Spontanée   | Non spontanée = formation de précipité |
|-------------|-------------|--|
| $Q_r = K_s$ | $Q_r < K_s$ | $Q_r > K_s$                            |

On considère que si :

- $K_r > 10^4$  alors la réaction est totale au moins 99% du réactif a réagi.
- $K_r < 10^{-4}$  alors la réaction est nulle au plus 1% du réactif a réagi.

Pour un sel quelconque de type M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>,  $M_aX_b(s) \rightleftharpoons aM^{z+}(aq) + bX^{x-}(aq)$ , l'équilibre de solubilité s'écrit  $K_s = [M^{z+}]_{eq}^a \times [X^{x-}]_{eq}^b$  avec  $a \times z^+ = b \times x^-$  (électroneutralité).

La constante de solubilité noté S correspond à la quantité maximale du solide qui peut être dissoute.

Exemple :  $Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)$

|                |                                  |             |         |
|----------------|----------------------------------|-------------|---------|
|                | $Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons$ | $Fe^{2+} +$ | $2OH^-$ |
| t <sub>0</sub> | /                                | 0           | 0       |

|                    |   |   |    |
|--------------------|---|---|----|
| $t_{\text{final}}$ | / | S | 2S |
|--------------------|---|---|----|

$$K_S = [Fe_2^+][HO^-]^2$$

$$K_S = S \times (2S)^2 = 4S^3 \text{ d'où } S = \left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3}$$

### Ajout d'un ion en solution à l'équilibre : effet d'ion commun

L'ajout d'un des ions de la réaction dans une solution à l'équilibre provoquent un déplacement de ce dernier l'équilibre dans le sens indirect.

L'ajout d'une solution ayant un ion commun est solubilité plus faible que pour une solution sans ion commun ?

A COMPLETER

### Influence du pH

De nombreux cation métalliques réagissent avec  $OH^-$  et forme un précipité. Pour pouvoir les dissoudre, il faut que la solution soit acide.

Pour connaître, le pH de la solution à partir de laquelle la solvation débute, on détermine la valeur pour laquelle  $Q_r > K_S$  c'est-à-dire cela revient à déterminer la valeur minimum pour que la réaction soit à l'équilibre. En utilisant la constante  $K_e$ , on a  $pH > pK_e - pK_S - \log[M^+]$ .

## Équilibre de complexation

Un complexe est l'association d'un centre métallique (atome ou ion d'un métal de transition) et de molécules neutres ou d'anions appelés ligands.

Complexe (ou composé de coordination)

Les différents types de réaction de complexation :

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| $[ML] \rightleftharpoons M + L$                | Association dissociation       |
| $[M_1L] + M_2 \rightleftharpoons M_1 + [M_2L]$ | Échange de ligands             |
| $[ML_1] + L_2 \rightleftharpoons [ML_2] + L_1$ | Échange de centres métalliques |

En fonction du nombre de liaison qu'un ligand est capable de faire avec l'atome central Mono-, bi-, poly- dentate nombre de liaisons covalentes

Couple accepteur/donneur (noté  $M/ML_n$ ) associé à  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

On classe les ligands en fonction du nombre de

Constante globale de formation du complexe  $\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$ . Elle dépend de la température.

Rmq : on utilise souvent le  $p\beta$ .

Rmq : la constante de dissociation correspond à  $\frac{1}{\beta}$

$\beta \gg 1$  la réaction est totale.

Constante de formation  $K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$  constante de dissociation  $K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$

$$pL = pK_i + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

Réactions successives

Diagramme de dissociation

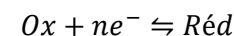
## Équilibre d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction est un échange d'électrons en deux espèces chimiques.

**Réducteur** espèce capable de céder au moins un électron.

**Oxydant** espèce capable d'accepter au moins un électron.

Rmq : une molécule qui accepte est nécessairement capable de céder des électrons dans des conditions différentes.



En solution aqueuse, une réaction rédox se produit soit quand

- En présence de deux couples redox.

- Par l'intermédiaire d'un courant électrique qui arrive par une électrode (réaction électrochimique).

## Le degré d'oxydation

Les électrons sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

Convention : le degré d'oxydation de chaque atome est écrit en chiffre romain.

Point méthode : équilibrer une solution rédox en solution

**Pour chaque couple redox :**

1. Équilibrer les éléments autres que l'hydrogène et l'oxygène.
2. Équilibrer les oxygènes :
  - a. En milieu acide, en ajoutant des molécules d'eau.
  - b. En milieu basique, en ajoutant des ions  $\text{HO}^-$ .
3. Équilibrer les hydrogènes en ajoutant  $\text{H}^+$ .
4. Ajouter les électrons.

**Sommer les deux couples.**