

Une solution est un mélange liquide homogène constitué :

Solvant (espèce en excès)	Solutés (espèces actives)
---------------------------	---------------------------

**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	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.

**Précipitation** les composés en solution se regroupent et forment 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 (ou produit de solubilité). C'est le coefficient réactionnel (thermodynamique).

Rmq : On utilise généralement le **pK<sub>s</sub>**.

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) <sub>2</sub> (s) ⇌	Fe <sup>2+</sup> +	2OH <sup>-</sup>
t <sub>0</sub>	/	0	0
t <sub>final</sub>	/	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 provoque un déplacement de ce dernier 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 minimal 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 liaisons 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  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

CRCB

Constante globale de formation du complexe  $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$ . 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.

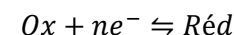
**Oxydant** espèce capable d'accepter au moins un électron.

Rmq : on note le couple oxydo-reduction oxy/red.

**Attention** Une réaction de :

- Oxydation est une perte d'électrons :  $Red \rightarrow Ox + né$
- Réduction est un gain d'électrons :  $Ox + né \rightarrow Red$

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

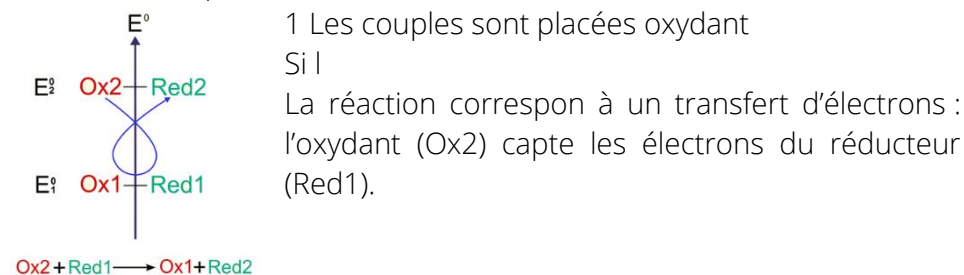


## Réaction

En solution aqueuse, une réaction rédox se produit soit

- En présence de deux couples redox.
- Par l'intermédiaire d'un courant électrique qui arrive par une électrode (réaction électrochimique).

Méthode du Alpha :



## 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

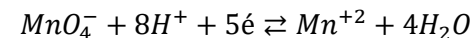
Pour chaque couple redox :

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  $HO^-$ .
3. Équilibrer les hydrogènes en ajoutant  $H^+$ .
4. Ajouter les électrons. On déduit leur en faisant la différence de charges pour chaque coté de l'équation

Sommer les deux couples.

Exemple :

Couple rédox :  $MnO_4^- / Mn^{+2}$ , la demi équation rédox associée est :



Potentiel d'électrode (noté  $E^0$ ) standard différence de potentiel entre le couple et un électrode standard.

$E^0$  traduit la force de l'oxydant à récupérer les électrons et ainsi celles du réducteur à les céder.

$$E^0 = E_{ox/red} - E_{ESH}$$

ESH (Electrode standard à hydrogène)

Si c'est positif alors les électrons vont de l'hydrogène vers l'électrode.

Rmq : C'est un autre nom donné à la force électro-motrice (abrégé fem). Si la fem > 0 alors le potentiel du couple rédox est supérieur à celui de l'électrode de référence. Les électrons iraient de l'électrode de référence vers celui du redox.

L'enthalpie de formation du réducteur est défini par :

$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot E$	<p><math>n</math> nbre d'électrons échangés</p> <p><math>F</math> constante de Faraday 96 500 C.mol<sup>-1</sup></p> <p><math>E</math> potentiel d'électrode (rmq : <math>E = E^0</math> en conditon standard)</p>
-----------------------------------	--

La différence de potentiel entre les espèces d'un couple dépend de leur concentration :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{[ox]}{[Red]}$$

A

25°C

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Avec échange d'électrons entre deux espèces :

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \times \log \frac{(a_{ox})_{eq}^a \times (a_X)_{eq}^x}{(a_{Red})_{eq}^b \times (a_Y)_{eq}^y}$$

Le pH influe sur le potentiel d'oxydo réduction si l'équation de la réaction contient des  $[H^+]$

Diagramme de prédominance

On considère qu'une espèce prédomine lorsque  $\frac{[ox]}{[Red]} > 10$  ou  $< 10$ .

Rmq: une réaction entre un réducteur et un oxydant n'a lieu que si  $E_{ox} > E_{red}$ .

### ----- Dosage

Méthode pour déterminer la concentration d'une espèce en solution.

On a besoin d'une autre espèce qui réagit totalement que l'on ajoute progressivement. à l'équivalent ( $V_{eq}$ ), l'espèce dont on cherche à déterminer la concentration à complètement réagit avec l'espèce ajoutée.

À  $\frac{V_{eq}}{2}$ , les deux formes de l'espèce étudiée seront à l'équilibre.