

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 : équilibrer une équation de réaction

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

Point méthode : le tableau d'avancement

t=(mol)	4Al	3O ₂	2Al ₂ O ₃
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 ⁺ proton
Précipitation	Précipité	Cation	Anion
complexes	ML _n	M	nL Ligand
Redox	Réducteur	Oxydant	Électron

Notation : Les ions [ions] et C_i 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_s la constante de dissolution (ou produit de solubilité). 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 :

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

Pour un sel quelconque de type M_aX_b, $M_aX_b(s) \rightleftharpoons aM^{z+}(aq) + bX^{x-}(aq)$, 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 notée S correspond à la quantité maximale du solide qui peut être dissoute.

Exemple : Réaction de dissolution du Fe(OH)₂ (s) \rightleftharpoons Fe²⁺ + 2OH⁻. Déterminons la concentration maximale de dissolution.

	Fe(OH) ₂ (s) \rightleftharpoons	Fe ²⁺ +	2OH ⁻
t ₀	/	0	0
t _{final}	/	S	2S

$$K_s = [Fe^{2+}][HO^-]^2$$

$K_s = S \times (2S)^2 = 4S^3$ d'où $S = (\frac{K_s}{4})^{1/3}$, la concentration maximale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qu'il est possible de dissoudre.

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.

Influence du pH

De nombreux cations métalliques réagissent avec OH^- et forment 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 minimale 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 (ou composé de coordination) est l'association d'un centre métallique (atome ou ion d'un métal de transition) et de molécules neutres ou d'anions appelés ligands.

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 $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

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.

On note la constante de :

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

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

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.

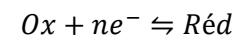
Rmq : on note le couple oxydo-réduction oxy/red.

Attention Une réaction de :

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

Potentiel rédox

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



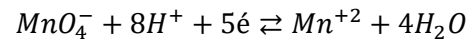
Le degré d'oxydation

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

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

Exemple :

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



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

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

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

ESH Électrode standard à hydrogène.

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

Rmq : C'est un autre nom donné à la force électromotrice (abrégé fem). Si la fem > 0 alors le potentiel du couple rédox est supérieur à celui de l'électrode de référence. Les électrons vont de l'électrode de référence et réduisent l'oxydant.

La différence de potentiel entre les espèces d'un couple dépend de leur concentration : $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{[ox]}{[red]}$

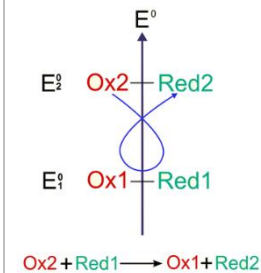
$$\text{A } 25^\circ\text{C } E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Réaction entre deux couples

En solution aqueuse, une réaction rédox se produit en présence d'un réducteur et un oxydant où $E_{ox} > E_{red}$.

Rmq : Elle peut également avoir lieu par l'application d'un courant électrique qui arrive par une électrode (réaction électrochimique).

Méthode du Alpha :



1 Les couples sont placés oxydant

La réaction correspond à un transfert d'électrons : l'oxydant (Ox2) capte les électrons du réducteur (Red1).

Rmq : la réaction est totale si le $\Delta E > 0,3 \text{ V}$.

Point méthode : équilibrer une solution rédox en solution

Pour chaque couple rédox :

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 côté de l'équation

Sommer les deux couples.

L'échange d'électrons entre deux espèces à 25°C :

$$E = \Delta E = E^0 + \frac{R.T}{nF} \times \ln \frac{(a_{ox})_{eq}^a \times (a_x)_{eq}^x}{(a_{red})_{eq}^b \times (a_y)_{eq}^y}$$

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 .

Enthalpie de formation

L'enthalpie de formation du réducteur est définie par :

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

Fonctionnement d'une pile

Une pile est un dispositif composé de deux cellules distincts appelées demi-piles composé chacun d'une couple oxydante/réducteur relié par un conducteur. Le conducteur permet la circulation des électrons.

L'électroneutralité est assurée par une pont salin, un mélange composé de anions et de cations. Les anions migrent vers l'anode et les cations vers le cathode.

Le fem correspond à la force avant de relier les deux électrodes.

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. A l'équivalent (V_{eq}), l'espèce à déterminer a complètement réagit avec l'espèce ajoutée.

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