

## Transformations chimiques en solution aqueuse.

## I] Oxido-reduction.

1) oxydant et réducteur.

a) Couple oxydant - réducteur.

Un couple oxydant-réducteur est un couple de deux espèces d'un même élément chimique.

exemple Couple  $\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) / \text{Cu(s)}$

$$\text{oxydant} \quad \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ce}(s) \quad \text{réducteur}$$

$$\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$$

$$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$$

Les réactions se faisant en milieu aqueux, la demi-équation associée au couple redox peut faire intervenir  $H^+$  et  $H_2O$

exemple  $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

couple  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$   
oxydant      réducteur

b) Nombre d'oxydation.

Pour caractériser le "degré d'oxydation" d'un élément chimique, on lui associe un nombre d'oxydation, que l'on calcule à l'aide des règles suivantes.

\* La somme des mo des différents éléments d'une molécule ou d'un ion polyatomique est égale à la charge de l'ion (0 pour une molécule)

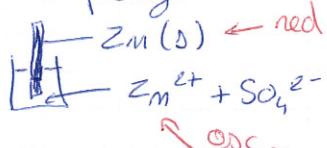
d-  $mo(I) = +\frac{1}{2}$  En générale, dans une molécule composée, on prend  $mo(O) = -\frac{1}{2}$

remarques : - Le mo s'écrit en chiffres romains I II III IV V. ...  
- Le mo de l'oxydant est supérieur à celui du réducteur.

c) Rule of potential of electrode.

Une demi-pile correspond à la mise en contact d'un oxydant avec le réducteur associé. En général, l'un des deux est solide et l'autre est dilué dans l'eau.

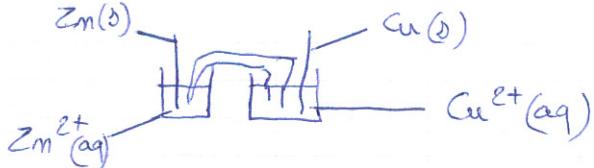
sulfure de zinc : exemple : on plonge un morceau de zinc dans une solution de sulfure de zinc :  $\text{Zn(s)} \xleftarrow{\text{red}}$



On fabrique une pile en reliant deux demi-piles par un pont salin généralement une solution aqueuse ionique gélifiée :

(39)

par exemple:



Dans ces conditions, on peut avoir les deux réactions simultanément

$$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$$

Lorsqu'on relie les deux électrodes par un voltmètre de grande impédance d'entrée il indique une tension  $V = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} \approx 1,1 \text{ V}$ . Cette tension s'appelle la tension à vide. (en force électro-motrice emf) de la pile.

Dans ce cas  $V_{\text{Cu}} > V_{\text{Zn}}$ , Cu est l'électrode positive (cathode) et Zn l'électrode négative (anode).

Zn fournit des  $e^-$  au circuit extérieur donc il se produit la réaction  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$  : oxydation

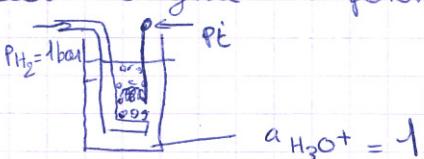
Cu capte des  $e^- \Rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$  : réduction

La réaction totale qui se produit dans la pile est  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$

#### d) Potentiel d'électrode.

Une pile ne permet de définir qu'une différence de potentiel entre des couples red/ox.

Pour fixer l'origine des potentiels, on utilise l'électrode standard à hydrogène (ESH)



La demi-équation de cette demi-pile est :  $2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Par définition :  $E_{\text{Pt}} = 0 \text{ V}$

Le potentiel standard d'un couple ox/red, noté  $E_{\text{ox/red}}^\circ$ , est déterminé en réalisant une pile comportant une ESH et une électrode associant le couple ox/red. pour lequel toutes les activités sont égales à 1.

ex: pour déterminer  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$  on réalise

La tension indiquée par le voltmètre est

$$U = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{ESH}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ \approx 0,337 \text{ V}$$



#### e) Formule de Nernst.

La formule de Nernst donne le potentiel  $E$  d'un couple ox/red en fonction de  $E_{\text{ox/red}}^\circ$  et des caractéristiques physiques des espèces de la demi-équation associée au couple :

$$\text{demi-équation: } \nu_0 \text{ ox} + \sum_i \nu_i \text{ A}_i + m e^- \rightleftharpoons \nu_R \text{ red.} + \sum_j \nu_j \text{ B}_j$$

alors

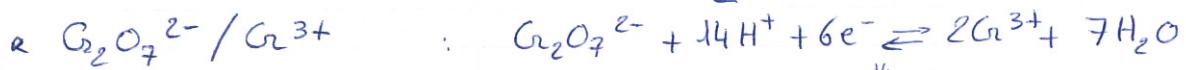
$$E_{\text{ox}/\text{red}} = E_{\text{ox}/\text{red}}^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{26} \prod a_{\text{Ai}}^{\nu_i}}{a_{\text{red}}^{\nu_R} \prod a_{\text{Bi}}^{\nu_j}}$$

$\mathcal{F}$ : constante de Faraday  $\mathcal{F} = 96485,3 \text{ C.mol}^{-1}$   
 $R$ : \_\_\_\_\_ des gaz parfaits.

$$\text{à } 25^\circ\text{C} \quad \frac{RT}{F} \ln() \approx 0,06 \log()$$

exemples: \* pour le couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}_{(\text{s})}$   $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

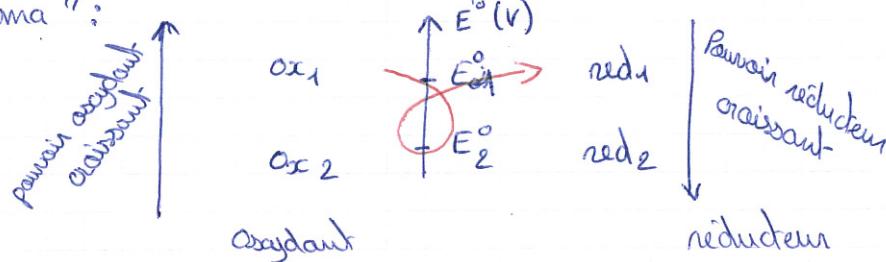


$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,06}{6} \times \log \frac{[\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

## 2) Réaction d'oxydo-réduction.

### a) Prévision qualitative

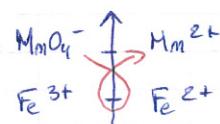
Lorsque l'on met deux couples oxydant-réducteur en solution, on peut prévoir qualitativement le sens dans lequel va se produire la réaction par la règle du gamma :



La réaction a lieu entre l'oxydant le plus fort ( $\text{Ox}_1$ ) et le réducteur le plus fort ( $\text{Red}_2$ )

Si on a des demi-équations électrochimiques  $\text{Red}_2 \rightleftharpoons m_2 e^- + \text{Ox}_2$  ||  $x M_1$  et  $\text{Ox}_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$  ||  $x M_2$   
 on obtient l'équation bilan:  $m_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons m_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1$

exemple:  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  :  $E_1^{\circ} = 1,51 \text{ V}$   
 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  :  $E_2^{\circ} = 0,77 \text{ V}$



Réaction entre  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$  :  $8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  ||  $\Rightarrow 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

### b) Constante d'équilibre.

La constante  $K$  d'équilibre de la réaction l'équation  $m_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons m_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1$  est :  $K = \frac{a_{\text{ox}_1}^{m_1} a_{\text{red}_2}^{n_2}}{a_{\text{ox}_2}^{m_2} a_{\text{red}_1}^{n_1}}$

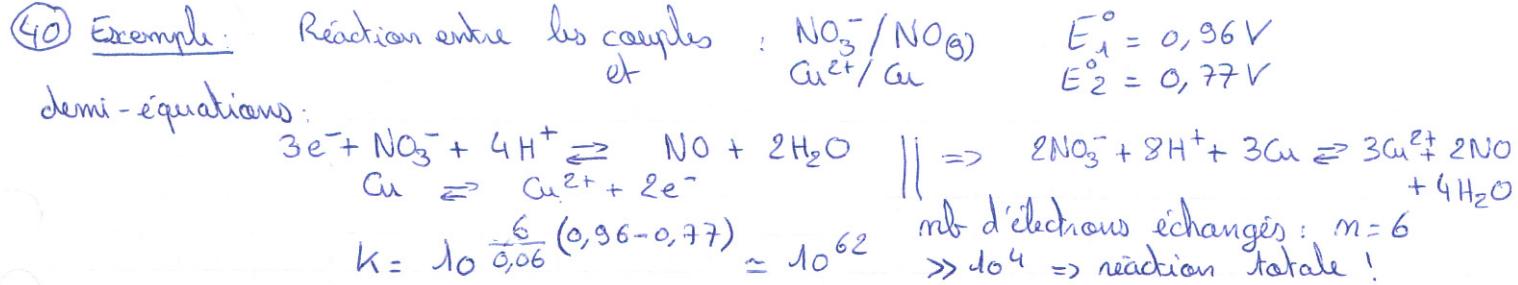
Or, à l'équilibre, les potentiels des deux couples sont égaux :  $E_1^{\text{eq}} = E_2^{\text{eq}}$  donc (formule de Nernst) :

$$E_1^{\circ} + \frac{RT}{m_1 F} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{red}_1}} = E_2^{\circ} + \frac{RT}{m_2 F} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2}}$$

$$\text{Soit } E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{m_1 m_2 F} \left( \ln \left( \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{red}_1}} \right)^{m_2} - \ln \left( \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2}} \right)^{m_1} \right) = \frac{RT}{m_1 m_2 F} \ln \left( \frac{a_{\text{ox}_2}^{m_1} a_{\text{red}_1}^{m_2}}{a_{\text{ox}_1}^{m_1} a_{\text{red}_2}^{m_2}} \right)$$

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{m F} \ln K \approx \frac{0,06}{m} \log K \Leftrightarrow K = 10^{\frac{m}{0,06} (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}$$

$$m = m_1 m_2$$

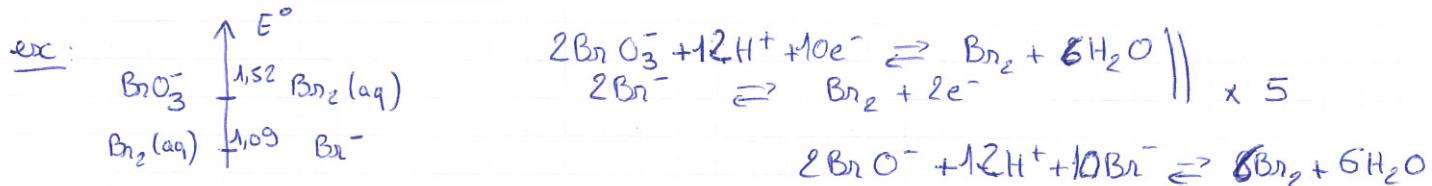


### c) Dismutation et médiamutation.

Il peut arriver qu'une même espèce chimique intervienne dans plusieurs couples redox, dans ce cas il peut se produire une dismutation.



Ou une médiamutation:



### II) Acidité - basicité, précipitation.

#### 1) Équilibre acide-base.

##### a) Définition.

Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton  $\text{H}^+$  en donnant naissance à sa base conjuguée :

Acide  $\rightarrow$  Base +  $\text{H}^+$   
 Les espèces pouvant être à la fois donneur et accepteur de protons sont appelées amphétères ou ampholytes

##### b) Constante d'acidité

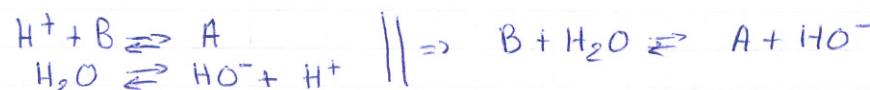
Lors de la mise en solution aqueuse d'un acide, il réagit avec l'eau qui se comporte comme une base :



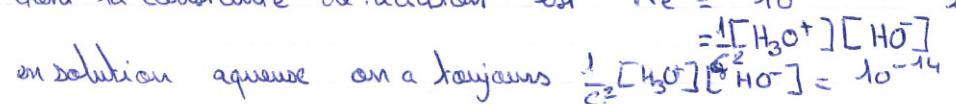
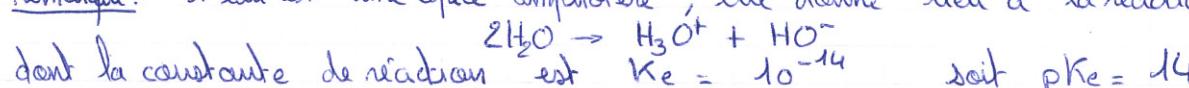
Cette réaction atteint un état d'équilibre chimique dont la constante d'équilibre  $K_a$  est la constante d'acidité de A :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{A}] c_0} \quad \text{on définit également } \text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

Lorsque l'on met une base B en solution aqueuse, il se produit les réactions



remarque : l'eau est une espèce amphétère, elle donne lieu à la réaction acide-base :



en solution aqueuse on a toujours  $\frac{1}{c_0^2} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = 10^{-14}$

On appelle acide fort(e) (ou(e) acide/base) dont la réaction avec l'eau est totale  $\rightarrow$  pas de constante d'acidité. Si on atteint un équilibre  $\rightarrow$  acide/base faible

### c) Domaines de prédominance

Le pH d'une solution aqueuse est défini par  $\text{pH} = -\log_{10} \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} \right)$

La constante d'acidité  $K_a$  d'un couple A/B est :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}]}{c_0 [\text{A}]}$

$$\text{et } \text{pK}_a = -\log_{10} \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} \right) - \log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \quad [\text{B}] = [\text{A}]$$

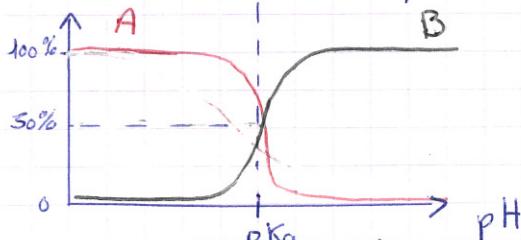
d'où  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$

- Si  $[\text{A}] > [\text{B}] \quad \text{pH} < \text{pK}_a$
- Si  $[\text{A}] < [\text{B}] \quad \text{pH} > \text{pK}_a$
- Si  $[\text{A}] = [\text{B}] \quad \text{pH} = \text{pK}_a$

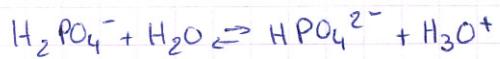
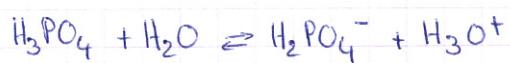
$$\begin{array}{c} \text{A prédomine} \\ \text{[A]} > \text{[B]} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{B prédomine} \\ \text{[B]} > \text{[A]} \end{array} \quad \text{pH} \xrightarrow{\text{pK}_a}$$

diagramme de prédominance.

Si on trace le pourcentage de A ou B en fonction du pH, on obtient une courbe de distribution :



- Cas d'un polyacide (acide qui peut libérer plusieurs protons) :  $\text{H}_3\text{PO}_4$

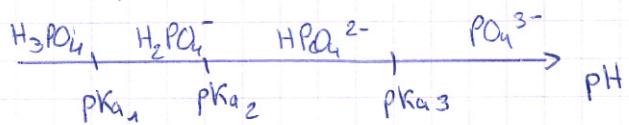


$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c_0 [\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad \text{pK}_{a_1} = 2,2$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HPO}_4^{2-}]}{c_0 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{pK}_{a_2} = 7,2$$

$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{PO}_4^{3-}]}{c_0 [\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \text{pK}_{a_3} = 12,3$$

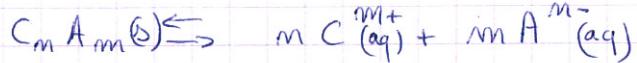
Diagramme de prédominance :



## 2) Réaction de dissolution ou précipitation.

### a) Définitions.

Une réaction de dissolution est une réaction au cours de laquelle une espèce solide  $\text{C}_m\text{A}_m$  se dissocie en deux espèces aquées  $m \text{C}^{m+}$  et  $m \text{A}^{m-}$  dans l'eau



La constante d'équilibre de cette équation  $K_s(T) = \frac{1}{c_0^{m+m}} [\text{C}^{m+}]_{\text{eq}}^m [\text{A}^{m-}]_{\text{eq}}^m$

S'appelle le produit de solubilité de l'espèce  $\text{C}_m\text{A}_m$  (s) en général  $K_s$  à avec T

\* La réaction inverse est la réaction de précipitation :  $m \text{C}^{m+}(\text{aq}) + m \text{A}^{m-}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_m\text{A}_m(s)$

### b) Domains d'existence, condition de précipitation.

(41) - Considérons la réaction de dissolution:  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$   
 Si on introduit ~~en soluté~~ dans de l'eau uniquement des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ,  
 Le quotient réactionnel s'écrit:

$$Q_r = \frac{1}{c_0^2} [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

\* Si  $Q_r < K_s$ , la réaction doit se produire dans le sens  $\rightarrow$ , mais  
 comme il n'y a pas de  $\text{AgCl}(s)$   $\Rightarrow$  pas de réaction  $\Rightarrow$  pas de précipitation.

\* Si  $Q_r > K_s$ , la réaction se produit dans le sens  $\leftarrow$ , donc  
 il y a précipitation de  $\text{AgCl}(s)$

Lorsqu'il existe un équilibre entre  $\text{AgCl}(s)$  et  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ ,  $Q_r = K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{c_0^2}$

On dit qu'une solution est saturée en solide si la quantité d'une espèce soluble introduite est suffisante pour qu'il existe un équilibre entre solide et espèces dissoutes.

Si on introduit  $\text{NaCl}(s)$  dans  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{NaCl}(s) \rightleftharpoons \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

$$\text{à l'équilibre } \frac{1}{c_0^2} (\frac{\text{f}}{\text{f}})^2 = K_s \Rightarrow \frac{\text{f}}{\text{f}} = c_0 \sqrt{K_s} = 6,2 \text{ mol/L} \Rightarrow 362,7 \text{ g/L}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{f}_{\text{eq}} & \text{m} & \text{o} \\ \text{f}_{\text{f}} & \text{m}-\{ & \} \\ & & \{ \end{array}$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g/mol}$$

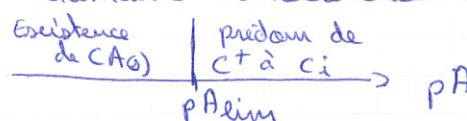
$\Rightarrow$  On peut dissoudre 362,7 g de sel de cuisine par litre d'eau avant qu'il n'y ait précipitation.

### c) Domaine d'existence, prédominance

On considère la réaction  $\text{CA}(s) \rightleftharpoons \text{C}^+(aq) + \text{A}^-(aq)$ , on ajoute dans une soluté de  $\text{C}^+(aq)$  à la concentration  $c_A$  une solution concentrée de  $\text{A}^-(aq)$

Soit  $\log \frac{[\text{A}^-]}{c_0} + \log \frac{[\text{C}^+]}{c_0} = \log K_s$  Un précipité apparaît lorsque  $\frac{1}{c_0^2} [\text{A}^-][\text{C}^+] = K_s$  donc  $p_{\text{A}^- \text{lim}} = pK_s + \log \frac{c_i}{c_0}$

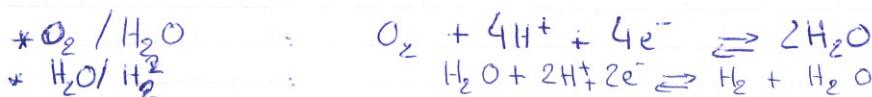
\*  $p_{\text{A}} > p_{\text{A}^- \text{lim}}$  : pas de précipité, prédominance de  $\text{C}^+$   
 \*  $p_{\text{A}} \leq p_{\text{A}^- \text{lim}}$  : domaine d'existence de  $\text{CA}(s)$



## III) Diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer.

### 1) Diagramme potentiel-pH de l'eau

Les couples redox faisant intervenir l'eau sont :



$$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$$

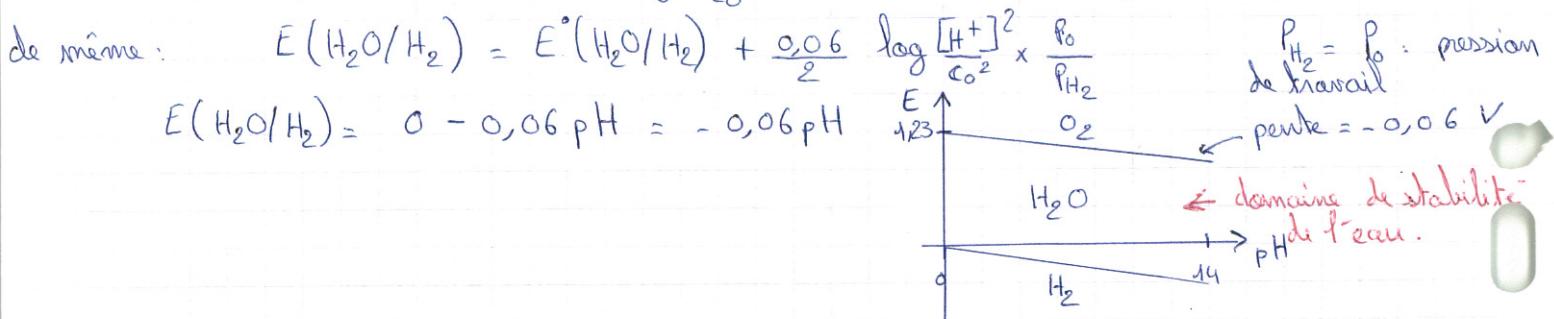
$$E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = 0\text{V}$$

En appliquant la formule de Nernst on trouve

$$E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c_0} \right)^4 \times \frac{P_{\text{O}_2}}{P_0}$$

Si on considère  $P_{\text{O}_2} = P_0$  : pression de travail.

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 + 0,06 \log \frac{[H^+]}{c_0} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$



## 2) Diagramme potentiel / pH du fer.

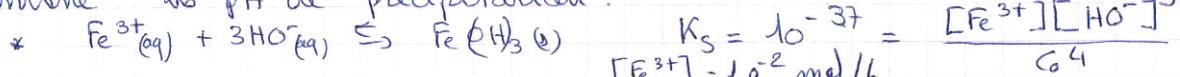
a) Convention, diagramme de situation.

Par convention, on considérera que la concentration des espèces diluées intervenant dans le diagramme est  $c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

- On commence par recenser les espèces du fer rencontrées en solution aqueuse :
- Fe(s), Fe<sup>2+</sup>(aq), Fe<sup>3+</sup>(aq), Fe(OH)<sub>2</sub>(s), Fe(OH)<sub>3</sub>(s)
- On les classe par nombre d'oxydation croissant.

m.o.	espèces
+ III	Fe <sup>3+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub>
+ II	Fe <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>2</sub>
0	Fe(s)

- On détermine le pH de précipitation :

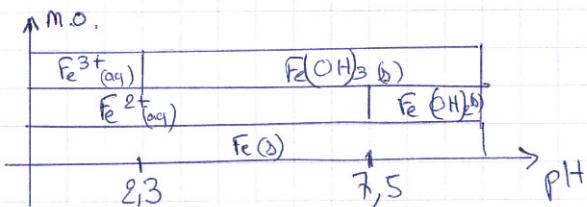


$$\text{donc } \text{p}K_S = \text{p}(\text{Fe}^{3+}) + 3\text{pOH} \Leftrightarrow 37 = 2 + 3(14-\text{pH}) \Leftrightarrow \text{pH} = 2,3$$

$$\star \text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2(s)$$

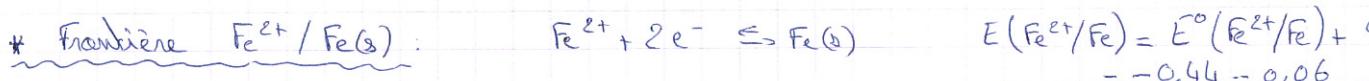
$$\text{p}K_S = 15,1 = 2(14-\text{pH}) + 2 \Leftrightarrow \text{pH} \approx 7,5$$

diagramme de situation :



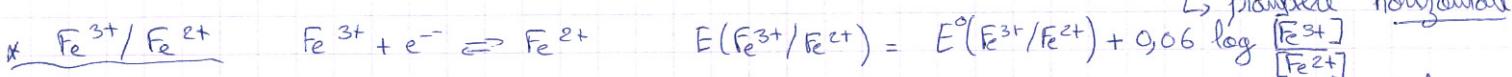
Le diagramme de situation indique les frontières du diagramme E-pH

### b) Équations des frontières

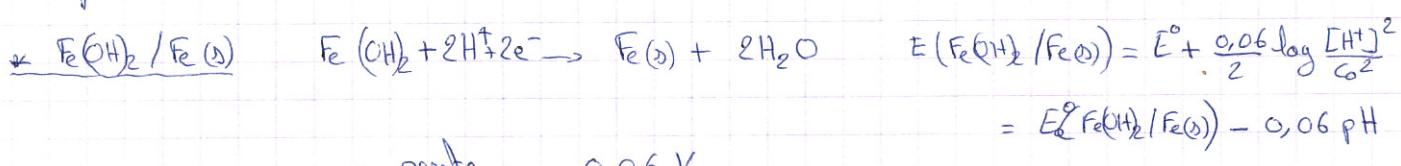


$$= -0,44 - 0,06$$

$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,50 \text{ V}$   $\hookrightarrow$  frontière horizontale

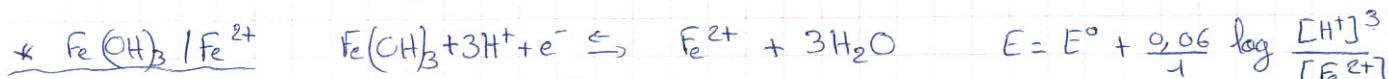


à la frontière  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \rightarrow$  horizontale

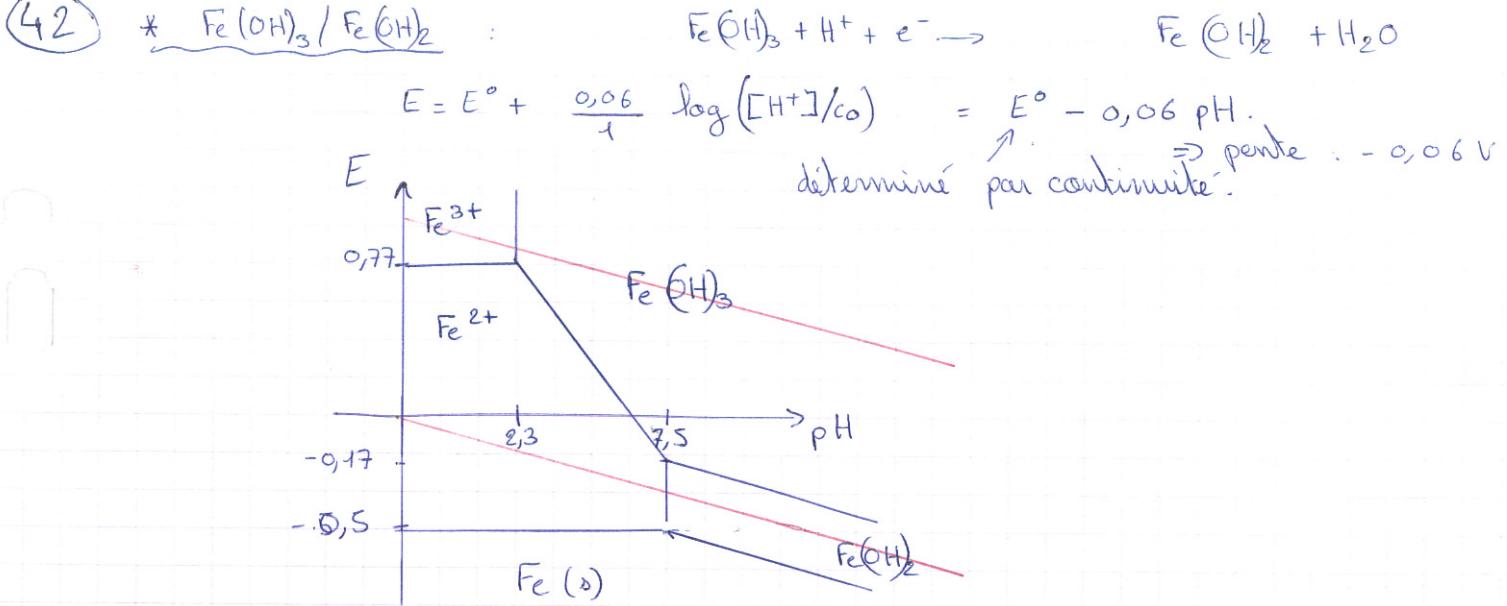


$$= E^\circ(\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe(s)}) - 0,06 \text{ pH}$$

$\rightarrow$  pente = -0,06 V



$$E = E^\circ + 0,06 \times 2 - 3 \times 0,06 \text{ pH} \Rightarrow \text{pente} = -0,18 \text{ V}$$



c) Utilisation du diagramme  $E$ -pH

Une espèce chimique qui ne dispose pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau, réagit pour donner des espèces compatibles : par exemple

$$\text{Fe} + \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{à pH} < 7,5.$$

$\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$  disposent d'un domaine de stabilité commun avec l'eau, ils ne réagissent pas dans l'eau.