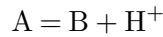


## Essentiels de MPSI *Chimie des solutions*

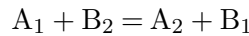
### 1 - Réactions acido-basiques

#### ★ Définitions

- Un acide (souvent noté A) est une espèce capable de céder un proton (ex. :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HNO}_3^-$ ).
- Une base (souvent noté B) est une espèce capable de capter un proton (ex. :  $\text{HO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ).
- On parle alors du couple acide/base (noté A/B) formé par ces deux espèces, associé à l'équilibre :



- Une réaction acido-basique est une réaction d'échange de protons ( $\text{H}^+$ ) entre un acide et une base de deux couples différents, qui s'écrit formellement comme une combinaison linéaire des deux équilibres caractéristiques des couples mis en jeu :



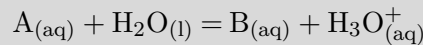
#### Remarques :

- ① Le cas de l'eau est particulier puisqu'elle peut jouer le rôle d'acide et de base : c'est un **amphotère**.
- ② Notons qu'il existe des polyacides et des polybases : plusieurs protons peuvent alors être échangés.

#### ★ Constante d'acidité

Il est important de connaître le sens d'évolution d'une réaction acido-basique, d'où la nécessité de classer les couples acide-base. En solution aqueuse, les deux couples de l'eau ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) constituent des références pour toute étude.

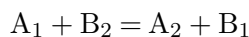
Pour un couple  $\text{A}_{(\text{aq})}/\text{B}_{(\text{aq})}$ , la constante d'acidité  $K_A$  est la constante d'équilibre de la réaction de **consommation de l'acide** :



et elle s'écrit donc  $K_A = \frac{[\text{B}_{(\text{aq})}][\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{[\text{A}_{(\text{aq})}]}$ .

La donnée de  $K_A$  ou de  $\text{p}K_A$  permet d'établir le classement des couples : plus  $K_A$  est petit (plus  $\text{p}K_A$  est grand), plus l'acide est faible et plus la base est forte.

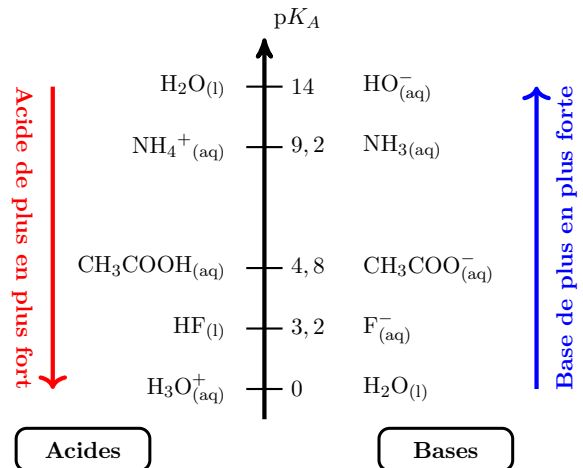
Pour une réaction



la constante d'équilibre s'écrit :

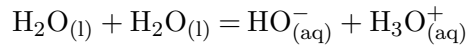
$$K^0 = \frac{[\text{A}_2(\text{aq})][\text{B}_1(\text{aq})]}{[\text{A}_1(\text{aq})][\text{B}_2(\text{aq})]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$$

La réaction la plus favorisée ( $K^0$  le plus grand) est donc **toujours** celle qui fait réagir l'acide le plus fort disponible avec la base la plus forte disponible.



**Remarques :**

- ① On utilise très souvent  $pK_A = -\log K_A$
- ② La réaction ci-dessus peut également être écrite pour le deuxième couple de l'eau :



(réaction d'autoprotolyse de l'eau) dont la constante d'acidité est appelé produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{HO}_{(aq)}^-][\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+] = 10^{-14}$$

- ③ Dans l'eau, il ne peut pas exister à l'équilibre de base plus forte que  $\text{HO}_{(aq)}^-$ , ni d'acide plus fort que  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ .

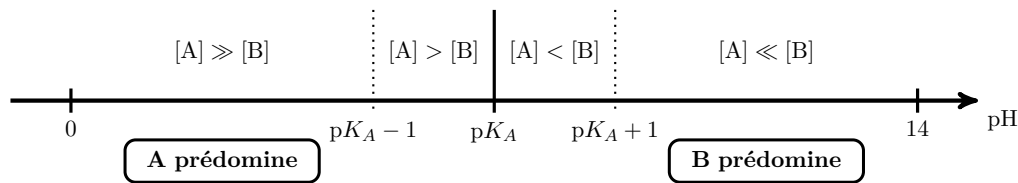
**★ Echelle de pH, domaines de prédominance**

On définit le pH d'une solution par :  $pH = -\log[\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+]$ . Dans l'eau, il est compris entre 0 et 14. Des relations précédentes, on déduit que :

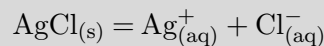
$$pH = pK_A + \log \frac{[\text{B}_{(aq)}]}{[\text{A}_{(aq)}]}$$

La connaissance du pH permet donc, pour un couple donné, de déterminer la composition de la solution.

Cela se synthétise avec la figure suivante :

**2 - Réactions de précipitation****★ Produit de solubilité**

On appelle produit de solubilité  $K_s$  la constante de l'équilibre de **dissolution** d'un précipité dans un solvant (souvent l'eau). Exemple de l'équilibre de dissolution du chlorure d'argent :



de produit de solubilité  $K_s = [\text{Ag}_{(aq)}^+]_{eq}[\text{Cl}_{(aq)}^-]_{eq}$ .

**Remarques :**

- ① ⚠ Cette expression n'est vraie qu'à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le solide existe ⚠
- ② Lorsque le solide existe, on dit que la solution est saturée.
- ③ Une fois trouvée la condition d'existence du solide, on peut construire un diagramme d'existence (et non plus de prédominance comme pour les acides/bases)
- ④ On pose souvent  $pK_s = -\log K_s$ .

**★ Solubilité**

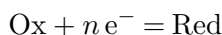
On appelle solubilité (ou solubilité molaire volumique) d'un solide, le nombre maximal de moles de ce solide qu'il est possible de dissoudre dans un litre de solution. Cette grandeur s'exprime donc en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Remarques :**

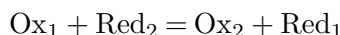
- ① Un calcul de solubilité ne peut se faire que pour une solution saturée, on utilise alors pour cela la constante de solubilité.
- ② Beaucoup de paramètres influencent la solubilité, sans véritable règle (refaire les calculs au cas par cas) :
  - la température (effet thermodynamique par modification de  $K_s$  suivant que la réaction de dissolution soit endothermique ou exothermique)
  - le pH (si la dissolution fait apparaître des espèces acido-basiques)
  - Oxydoréduction (si la dissolution fait apparaître des espèces oxydantes ou réductrices)
  - Effet d'ion commun (si la solution dans laquelle le solide doit se dissoudre contient déjà les ions formés ou si les ions formés sont engagés dans des réactions avec les ions déjà présents)

**3 - Réactions d'oxydo-réduction****★ Définitions**

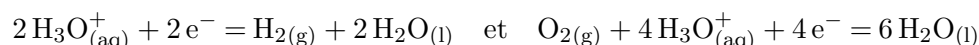
- un oxydant (souvent noté Ox) est une espèce susceptible de gagner un ou plusieurs électrons (ex. :  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).
- un réducteur (souvent noté Red) est une espèce susceptible de perdre un ou plusieurs électrons (ex. :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ).
- On parle alors du couple oxydant/réducteur (noté Ox/Red) formé par ces deux espèces, associé à la demi-réaction rédox :



- Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange d'électrons ( $e^-$ ) entre un oxydant et un réducteur de deux couples différents, qui s'écrit formellement comme une combinaison linéaire des deux demies-équations rédox des couples mis en jeu :

**Remarques :**

- ① l'oxydation d'un composé correspond à une perte d'un ou plusieurs électrons (un réducteur est oxydé)
- ② la réduction d'un composé correspond à un gain d'un ou plusieurs électrons (un oxydant est réduit)
- ③ ici encore, l'eau joue un rôle particulier puisqu'elle est à la fois oxydante dans le couple  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  et réductrice dans le couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ , de demies-équations rédox :

**★ Nombre d'oxydation**

Dans une molécule ou un ion complexe, on affecte une charge formelle à chaque atome. Cette charge (le nombre d'oxydation) provient de l'attribution du (ou des) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif et on la représente conventionnellement en chiffres romains.

Règles :

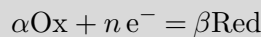
- la somme algébrique des nombres d'oxydation des atomes constituant un édifice polyatomique quelconque est nécessairement égale à sa charge globale
- s'il est positif, le nombre d'oxydation d'un élément est au maximum égal au nombre d'électrons sur sa couche externe (la configuration électronique est alors celle du gaz rare de la période précédente)
- s'il est négatif, le nombre d'oxydation d'un élément est au maximum (en valeur absolue) égal au nombre d'électrons nécessaires à la saturation de sa couche externe (la configuration électronique est alors celle du gaz rare de sa période)
- le nombre d'oxydation d'un élément constitutif d'un corps simple est zéro

**Remarques :**

- ① le nombre d'oxydation de l'hydrogène vaut  $+I$ , sauf pour  $H_2$  (il vaut zéro) et pour les hydrures  $H^-$  (il vaut  $-I$ ).
- ② le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut  $-II$ , sauf pour  $O_2$  et  $O_3$  (il vaut zéro) et pour les peroxydes  $O_2^{2-}$  (il vaut  $-I$ ).
- ③ ordre à connaître :  $\chi(F) > \chi(O) > \chi(N) > \chi(Cl) > \chi(Br) > \chi(S) > \chi(I) > \chi(C) > \chi(H)$ .
- ④ lors d'une réaction d'oxydation (resp. de réduction), le nombre d'oxydation d'un atome augmente (resp. diminue), la variation étant égale au nombre d'électrons échangés

**★ Potentiel d'oxydoréduction**

Pour un couple oxydant/réducteur donné noté Ox/Red, on définit un potentiel d'oxydoréduction  $E_{Ox/Red}$  et un potentiel standard d'oxydoréduction  $E_{Ox/Red}^0$ . En supposant que le couple considéré est associé à la demie-réaction rédox

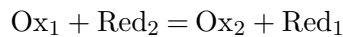


la loi de Nernst permet de relier ces deux grandeurs :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

avec  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $T$  en K et  $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Faraday qui représente la charge d'une mole d'électrons.

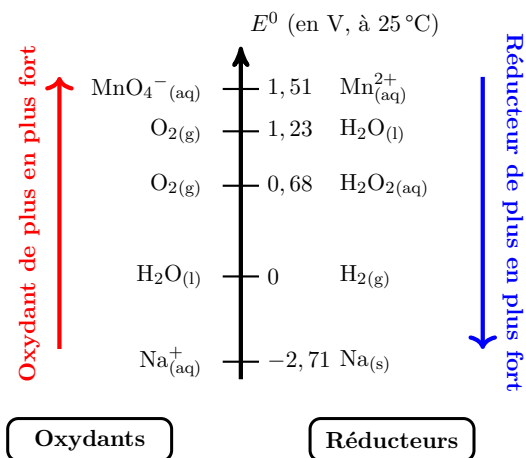
On considère la réaction entre un couple 1 et un couple 2 :



Par définition, l'équilibre est atteint lorsque les potentiels des couples sont égaux. On montre alors que :

$$K^0 = \exp \left( \frac{n\mathcal{F}}{RT} (E_1^0 - E_2^0) \right)$$

La réaction la plus favorisée ( $K^0$  le plus grand) est donc toujours celle qui fait réagir l'oxydant le plus fort disponible avec le réducteur le plus fort disponible.

**Remarques :**

- ① On trouve souvent :  $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$  qui est une approximation valide à 25 K
- ② Cette forme est similaire à celle trouvée pour le pH pour les couples acido-basiques. De la même manière, on peut donc tracer des diagrammes de prédominance oxydant/réducteur.

**★ Piles**

Une pile est un dispositif chimique capable de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux demi-piles ou électrodes, chacune contenant les deux membres d'un couple oxydant-réducteur. La communication entre les deux demi-piles est assurée en général par une circulation d'ions (pont ionique ou pont salin entre elles).

**Conventions :**

- l'anode est l'électrode où se produit l'oxydation (pôle  $\ominus$  pour une pile), la cathode est l'électrode où se produit la réduction (pôle  $\oplus$  pour une pile)
- une pile est notée :  $\ominus \text{ Red}_1 | \text{Ox}_1 || \text{Ox}_2 | \text{Red}_2 \oplus$
- la différence de potentiel électrique aux bornes d'une pile est égale au potentiel électrique de l'électrode de droite moins celui de l'électrode de gauche.
- la force électromotrice ( $fem$ ) est la valeur limite de cette différence de potentiel pour un courant nul.

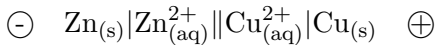
**Exemple :** La pile Daniell, constituée de deux électrodes mettant en jeu les couples du cuivre et du zinc :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}, \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$$

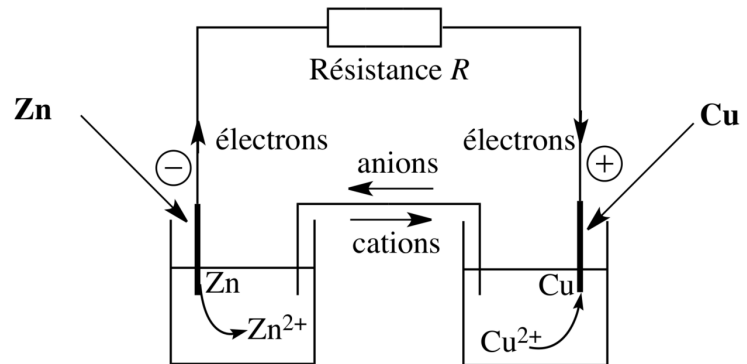
À l'anode : oxydation du réducteur le plus fort, donc de potentiel standard le plus faible.

À la cathode : réduction de l'oxydant le plus fort, donc de potentiel standard le plus grand.

Conventionnellement, cette pile est donc notée :



la différence de potentiel à ses bornes est alors positive.

**★ Potentiel d'électrode**

Le potentiel d'une électrode est égal à la  $fem$  d'une pile dans laquelle l'électrode de référence est l'électrode normale à hydrogène que l'on suppose à gauche de l'électrode dont on veut définir le potentiel.

L'électrode normale à hydrogène (ENH) est représentée symboliquement par un fil de platine en contact avec :

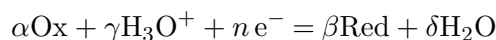
- du dihydrogène gazeux à pression atmosphérique,
- une solution d'acide telle que  $[\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Remarques :**

- ① Le potentiel d'électrode de l'ENH est donc nul par convention.
- ② Le potentiel standard d'un couple peut être vu comme la  $fem$  à 25 K de la pile constituée par l'ENH à gauche et par le couple considéré à droite (en considérant toutes les activités égales à 1).

**4 - Diagrammes potentiel-pH**

Il s'agit de la représentation en 2D des domaines de prédominance acido-basique et oxydo-réducteur. Dans le cas où un couple est à la fois oxydant/réducteur (échange d'électron) et acido/basique (échange de proton), on a la demi-équation :



La formule de Nernst donne :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\beta} \right) = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right) - \gamma \frac{0,06}{n} \text{pH}$$

**Convention de tracé :**

- les pressions partielles des gaz valent  $P^0$
- la concentration de chaque espèce dissoute est fixée à une valeur donnée **ou** la concentration globale d'un élément est fixée à une valeur donnée

Sous ces conditions, et en considérant que sur la frontière entre ces deux espèces, les concentrations sont égales, on déduit l'équation de cette frontière :

$$E = E^0 - \gamma \frac{0,06}{n} \text{pH}$$

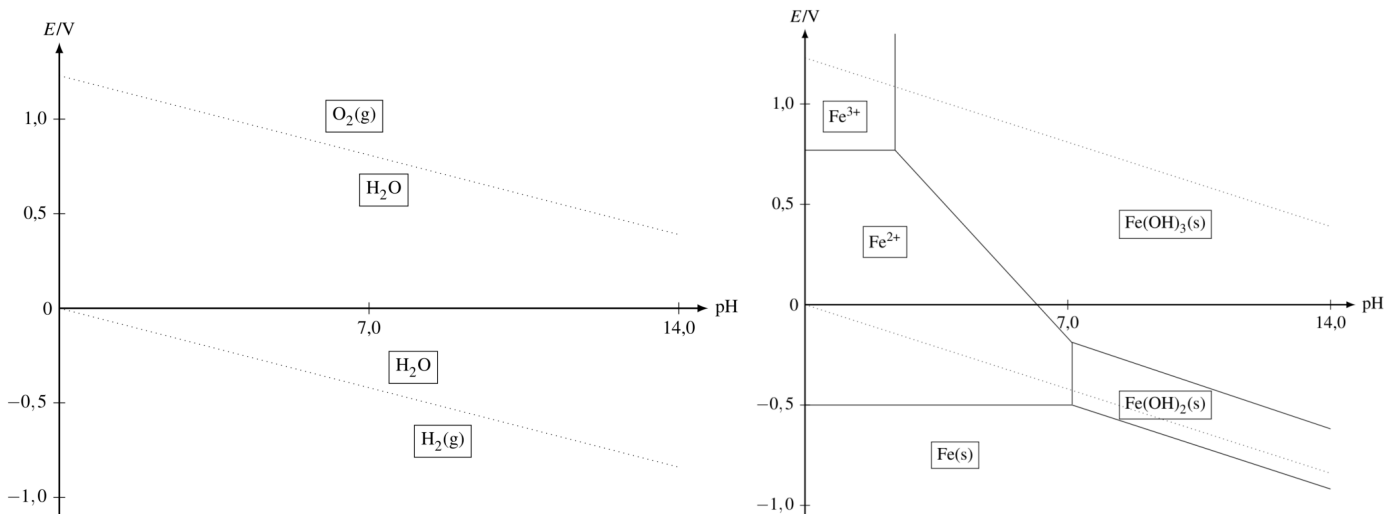
**Méthode pour tracer le diagramme  $E$ -pH d'un élément :**

1. Identifier les espèces contenant cet élément (elles sont données en général)
2. Classer ces espèces par nombre d'oxydation de l'élément (croissant de bas en haut), puis pour un même nombre d'oxydation, par ordre de prédominance en fonction du pH
3. Déterminer les frontières verticales (souvent ce sont des frontières entre un ion et un précipité, donc utiliser le produit de solubilité la plupart du temps), ce qui permet de donner l'allure du diagramme
4. Pour chaque couple d'espèces correspondant à des nombres d'oxydation différents et ayant une frontière commune, écrire la demi-équation rédox puis utiliser la loi de Nernst pour déterminer l'équation de cette frontière
5. Vérifier qu'aucune frontière ne se croise, signe de dismutation

**Diagramme  $E$ -pH de l'eau** La formule de Nernst appliquée aux deux couples de l'eau donne :

$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} - 0,06\text{pH} \quad \text{et} \quad E_{(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)} = E^0_{(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)} - 0,06\text{pH}$$

**Diagramme  $E$ -pH du fer** Les espèces considérées sont :  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ .

**Utilisation des diagrammes**

- Ces diagrammes représentent les domaines de stabilité des différentes espèces en fonction des conditions expérimentales
- Il est très intéressant de superposer deux diagrammes pour prédire les réactions qui vont se produire : deux espèces  $\text{Ox}_1$  et  $\text{Red}_2$  de couples différents réagissent entre elles dès que leur domaines de stabilité sont disjoints. Au contraire, s'il existe un domaine commun de stabilité pour ces deux espèces, elles sont compatibles et ne réagissent pas ensemble.