

## Chapitre 11

# RÉACTIONS EN SOLUTIONS AQUEUSES



## Plan du cours

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>I. Les différentes réactions en solution aqueuse</b>	<b>2</b>
I.1 Réactions acido-basiques . . . . .	2
I.2 Réactions d'oxydoréduction (ou réactions rédox) . . . . .	3
I.3 Réactions de précipitation . . . . .	5
<b>II. Grandeurs thermodynamiques caractéristiques</b>	<b>5</b>
II.1 Réactions acido-basiques . . . . .	5
II.2 Réactions d'oxydoréduction (ou réactions rédox) . . . . .	10
II.3 Réactions de précipitation . . . . .	14
<b>III. Diagrammes de prédominance et d'existence</b>	<b>16</b>
III.1 Espèce prédominante ou majoritaire dissoute en solution . . . . .	16
III.2 Diagramme de prédominance ou diagramme d'existence . . . . .	16
III.3 Réactions acido-basiques . . . . .	16
III.4 Réactions d'oxydoréduction (ou réactions rédox) . . . . .	16
III.5 Réactions de précipitation . . . . .	17
III.6 Conclusion : prévision de l'état d'équilibre du système . . . . .	18
<b>Synthèse</b>	<b>19</b>

## Introduction

Les **réactions acido-basiques** mettent en jeu des **transferts de protons**. Elles jouent un rôle essentiel dans les milieux biologiques et les processus environnementaux.

Les **réactions d'oxydo-réduction** mettent en jeu des **transferts d'électrons**. Un grand nombre de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitements des eaux, élaboration des métaux et des alliages, etc.) mais aussi de processus biochimiques, à la base du métabolisme humain, reposent sur les phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse.

L'objectif de ce chapitre est d'**étudier les réactions acidobasiques et les réactions d'oxydoréduction** (ou *rédox*) ainsi que l'**équilibre** au sein d'un système siège de ce type de réactions.

## I. Les différentes réactions en solution aqueuse

### I.1 Réactions acido-basiques

Les acides et les bases de BRØNSTED sont des entités (ions, molécules) qui se caractérisent par leur capacité à échanger des proton  $H^+_{(aq)}$ .

#### Définitions : acide et base

Une **base de Brønsted** est une espèce susceptible de **capter** un proton.

Un **acide de Brønsted** est une espèce susceptible de **céder** un proton.

#### Exemples :

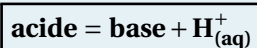
.....

.....

Certaines espèces peuvent céder (respectivement capter) **plusieurs protons** : on parle alors de **polyacides** (respectivement **polybases**).

#### Définition : couple acido-basique

Un **couple acido-basique** est l'ensemble des deux espèces (acide et base) se correspondant par un échange d'un proton. Les deux espèces sont dites **conjuguées**. L'équation associée à cet échange s'écrit :



Cas incontournable : l'eau.

.....  
.....  
.....  
Dans l'exemple de l'eau, on voit que la molécule  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  peut à la fois capter un proton pour devenir l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ou en perdre un pour devenir l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ . Elle peut donc jouer à la fois le rôle d'acide et le rôle de base.

#### Définition : ampholyte

Une espèce qui peut être à la fois un acide et une base de BRØNSTED se nomme **ampholyte** ou **espèce amphotère**.

## I.2 Réactions d'oxydoréduction (ou réactions rédox)

Lors d'une réaction rédox, un ou plusieurs électrons sont échangés entre des réactifs.

#### Définitions : oxydants et réducteurs

Un **oxydant** est une espèce susceptible de **gagner** un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce susceptible de **perdre** un ou plusieurs électrons.

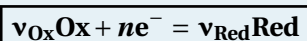
*Remarque* : o xydAnt : gAgne et rEductEur : pErd.

On peut alors parler de **couple oxydant-réducteur** (ou **couple rédox**) : Ox/Red.

Par convention, l'oxydant est toujours placé à gauche du couple et le réducteur à droite.

#### Définition : demi-équation rédox

L'échange d'électrons au sein du couple rédox est noté au moyen d'une **demi-équation rédox** qui s'écrit :

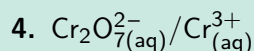
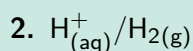
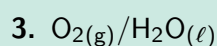
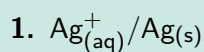


#### Méthode 1 : équilibrer une demi-équation rédox

1. Équilibrer l'élément principal.
2. Équilibrer l'élément O en ajoutant des  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  du bon côté.
3. Équilibrer l'élément H en ajoutant des protons  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  du bon côté.
4. Équilibrer les charges en ajoutant des électrons  $\text{e}^-$ .

### ✍ Application 1 : 1/2 équations rédox

Écrire les demi-équations rédox correspondant aux couples suivants.



.....

.....

.....

.....

La demi-équation rédox n'a pas de sens physique à elle toute seule. Il s'agit d'un outil pour écrire les réactions d'oxydoréduction, mettant en jeu deux couples rédox.

### Méthode 2

Pour écrire une réaction d'oxydoréduction, il faut **combiner** deux demi-équations rédox de façon à éliminer les électrons. **Il ne doit rester aucun électron dans une réaction rédox.**

### ✍ Application 2 : réaction rédox (milieu acide)

Les éthylotests chimiques sont composés d'un réactif chimique changeant de couleur selon le taux d'alcool (éthanol :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) dans l'air expiré. Ce réactif chimique est le dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

✍ Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction illustrant ce changement de couleur.

*Donnée* : Les couples oxydant/réducteur impliqués sont  $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-} / \text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$ .

.....

.....

.....

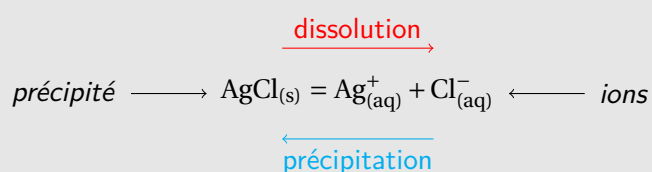
.....

.....  
.....

### I.3 Réactions de précipitation

Certaines espèces ioniques peuvent se révéler **peu solubles** en solution aqueuse. Un équilibre hétérogène apparaît alors en solution entre le solide ionique, appelé **précipité** et les ions qui le constituent. La solution est alors dite **saturée**.

**Exemple :**



#### Définition : solubilité

La **solubilité**, notée  $s$ , d'un solide est la **quantité maximale** (masse ou nombre de moles) pouvant être **dissoute** dans 1 L d'eau à une température donnée.

Unité :  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

## II. Grandeurs thermodynamiques caractéristiques

### II.1 Réactions acido-basiques

#### II.1.a Constante d'acidité

Considérons l'ion ammonium  $\text{NH}_{4(aq)}^{+}$ . Sa réaction acido-basique avec l'eau s'écrit :

.....  
.....  
.....

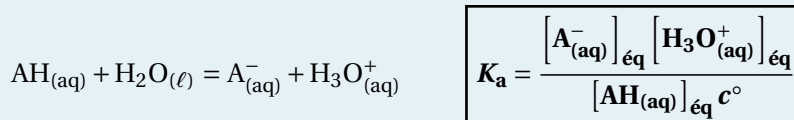
La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction s'écrit grâce à la relation de GÜLDBERG et WAAGE :

.....

.....  
 Cette constante thermodynamique d'équilibre est caractéristique de l'acide engagé. Elle porte un nom : constante d'acidité. Elle peut être trouvée dans les tables, souvent à 25 °C.

**Définition : constante d'acidité**

La **constante d'acidité** d'un couple acido-basique, notée  $K_a$ , est la constante thermodynamique d'équilibre de la **réaction de dissociation** de l'acide dans l'eau :



Pour faciliter la lecture de cette grandeur, on fait appel à une grandeur logarithmique : le  $pK_a$  qui est directement relié à la constante d'acidité.

**Définition :  $pK_a$**

Le  $pK_a$  est défini par :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

### II.1.b Produit ionique de l'eau

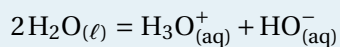
L'eau, on l'a dit précédemment, est une **espèce amphotère** : elle peut à la fois capter un proton (pour devenir l'ion oxonium  $H_3O_{(aq)}^+$ ) ou en perdre un (et devenir l'ion hydroxyde  $H_3O_{(aq)}^+$ ). Il y a donc une demi-équation acido-basique pour chaque couple :

couple	rôle de l'eau	réaction

L'écriture de l'équation de l'acide eau sur la base eau donne la réaction d'**autoprotolyse de l'eau**.

### Définitions

L'**autoprotolyse de l'eau** est la réaction de deux équivalent d'eau : l'un en tant qu'acide et l'autre en tant que base. Elle s'écrit :



La **constante d'acidité** de cette réaction d'autoprotolyse est appelée **produit ionique de l'eau** et est notée  $K_e$ . Sa valeur est tabulée à 25 °C.

$$K_e(25\text{ °C}) = 10^{-14} \Leftrightarrow \text{p}K_e(25\text{ °C}) = 14$$

### 🔗 Application 3 : $\text{p}K_a$ des couples de l'eau

🔗 Calculer le  $\text{p}K_a$  :

1. du couple  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  ;
2. du couple  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### II.1.c pH d'une solution aqueuse

Le pH est une grandeur mesurée expérimentalement qui traduit la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  dans une solution aqueuse.

#### Définition : pH

Toute solution aqueuse peut être caractérisée par son **pH** défini par la relation suivante :

$$\text{pH} = -\log \left( a_{\text{H}^+_{\text{solvaté}}} \right)$$

En solution aqueuse diluée :

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ} \right)$$

*Unité* : le pH n'a pas d'unité.

Cette grandeur permet de qualifier une solution d'**acide** ou de **basique** en la comparant à la valeur de celle de l'eau pure à 25 °C qui est de 7.

On peut facilement relier le pH d'une solution à la constante d'acidité de l'acide (ou de la base) qui constitue cette solution. Si le couple  $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^-_{(\text{aq})}$  est présent dans la solution, on a :

.....  
Il est possible d'appliquer la fonction logarithme décimal (de base 10) à toute cette expression :  
.....  
.....  
.....

On reconnaît donc l'expression du pH et du  $\text{p}K_a$ . C'est la relation d'HENDERSON.

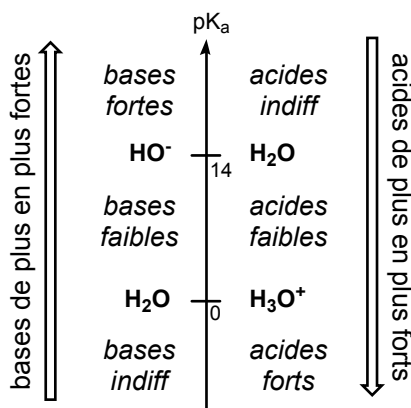
#### Conséquence : relation de Henderson

Si, à l'équilibre thermodynamique, l'acide faible  $\text{AH}_{(\text{aq})}$  et la base faible  $\text{A}^-_{(\text{aq})}$  d'un même couple sont **présents** en solution, alors on a la relation de HENDERSON suivante :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}} \right)$$



## II.1.d Échelles de $pK_a$ dans l'eau et prévisions de réactions



### Méthode 3 : calcul de la constante d'équilibre d'une réaction A/B

1. Tracer l'échelle de  $pK_a$  avec les couples concernés par le système étudié. Disposer les **bases à gauche** et les **acides à droite**<sup>a</sup>.
2. **Ne pas oublier les couples de l'eau.**
3. Entourer les espèces **présentes** dans la solution.
4. Relier la plus forte base à la plus forte acide avec la forme d'un « gamma  $\gamma$  ».
5. Deux possibilités :

<p><math>\gamma</math> dans le « bon sens » : Équilibre en faveur des produits</p> $K^\circ = 10^{+ \Delta pK_a } > 1$	<p><math>\gamma</math> dans le « mauvais sens » : Équilibre en faveur des réactifs</p> $K^\circ = 10^{- \Delta pK_a } < 1$

<sup>a</sup>. Oui, c'est bizarre! Mais les règles *homemade* comme celles-ci ne fonctionnent que si l'accepteur du couple est du côté gauche et le donneur à droite...

### ✍ Application 4 : constante thermodynamique d'équilibre acido-basique

✎ Exprimer puis calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction entre les ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  et les ions ammonium  $\text{NH}^+_{4(\text{aq})}$ . Commenter la valeur obtenue.

Données :  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = 14$  ;  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}^+_{4(\text{g})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) = 9,2$

## II.2 Réactions d'oxydoréduction (ou réactions rédox)

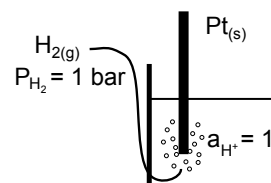
### II.2.a Échelles des potentiels standard

Par analogie avec les réactions acido-basiques, pour classer les couples oxydant / réducteur selon la force de l'oxydant et du réducteur, on trace une échelle verticale des potentiels standards  $E^\circ$ .

Le potentiel électrique est défini à une constante près si bien que seules des différences de potentiels peuvent être mesurées.

L'électrode standard à hydrogène (ESH) a été choisie comme **électrode de référence**. Il s'agit d'une électrode hypothétique.

L'électrode standard à hydrogène (ESH) est une électrode constituée d'un **fil de platine** qui plonge dans une solution aqueuse de **pH nul** et au niveau de laquelle barbotte du **dihydrogène** à une pression partielle de **1 bar**.



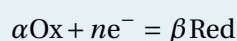
Par convention :  $V_{\text{ESH}} = 0 \text{ V} \quad \forall T$

Le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple, noté  $E_{\text{Ox/Red}}$ , correspond à la tension à vide de la pile dont l'une des demi-piles est constituée des espèces chimiques constitutives de ce couple, tandis que l'autre demi-pile est une électrode de référence, l'électrode standard à hydrogène (ou ESH), de potentiel nul. En effet, dans ce cas :

$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{ESH}} = E_{\text{Ox/Red}} \quad \text{car } E_{\text{ESH}} = 0 \text{ par définition}$$

### Propriété : relation de Nernst (sera redonnée aux OIC)

La **relation de Nernst** fournit l'expression du potentiel rédox, noté  $E_{\text{Ox/Red}}$  d'un couple rédox dont la demi-équation s'écrit



Cette expression est la suivante :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{1}{Q_{r,\text{red}}} \right)$$

avec :

- $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$  est le **potentiel rédox standard** du couple Ox/Red (tabulé à 25 °C) ;
- $R$  la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $\mathcal{F}$  la constante de FARADAY ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $Q_r$  le quotient de réaction de la demi-équation rédox, dans le sens de la réduction.

🗨 **Remarque** : lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres espèces que Ox et Red, leurs activités correspondantes doivent être prises en compte dans la relation de NERNST, côté oxydant ou réducteur.

Il n'est pas rare de travailler à la température de 25 °C. C'est la raison pour laquelle une version « simplifiée » de la relation de NERNST est usuellement utilisée.

### Conséquence : relation de Nernst à 25 °C

On a l'habitude de travailler à 25 °C et d'utiliser un logarithme décimal. Dans ce cas, la relation de NERNST s'écrit :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha}}{a_{\text{Red}}^{\beta}} \right)$$

où  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ .



.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 Par analogie avec les réactions acido-basiques, pour classer les couples oxydant / réducteur selon la force de l'oxydant et du réducteur, on trace une échelle verticale des potentiels rédox standards  $E^\circ$ .

L'expression de la constante d'équilibre montre que :

- plus  $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$  est élevé, **plus Ox est oxydant et moins Red est réducteur** ;
- plus  $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$  est faible, **moins Ox est oxydant et plus Red est réducteur**.

Les couples rédox peuvent ainsi être classés selon leur potentiel rédox standard  $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$  à 25 °C.

## 11.2.b Prédiction de réactions

D'après cette expression de la constante thermodynamique d'équilibre, il est possible d'utiliser - comme pour les réactions acido-basiques - une règle dite « du gamma » afin de prévoir si un oxydant et un réducteurs réagissent ensemble ou non.

### Méthode 4 : calcul de la constante d'équilibre d'une réaction rédox

1. Tracer l'échelle de  $E^\circ$  avec les couples concernés par le système étudié. Disposer les **oxydants à gauche** et les **réducteurs à droite**.
2. **Ne pas oublier les couples de l'eau**.
3. Entourer les espèces **présentes** dans la solution.
4. Relier l'oxydant le plus fort au réducteur le plus fort avec la forme d'un « gamma  $\gamma$  ».
5. Deux possibilités :

<p><math>\gamma</math> dans le « bon sens » :          Équilibre en faveur des produits  <math>K^\circ = 10^{+\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ } &gt; 1</math></p>	<p><math>\gamma</math> dans le « mauvais sens » :          Équilibre en faveur des réactifs  <math>K^\circ = 10^{-\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ } &lt; 1</math></p>

### ✍ Application 6 : constante thermodynamique d'équilibre

➤ Exprimer puis calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction entre les ions cuivre (II)  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  et le zinc solide  $\text{Zn}_{(\text{s})}$ . Commenter la valeur obtenue.

Données :  $E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$  ;  $E_{\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$

## II.3 Réactions de précipitation

La grandeur thermodynamique des réactions de précipitation est le produit de solubilité  $K_s$ .

### Définitions

- On appelle **produit de solubilité** (ou parfois **constante de solubilité**) la constante thermodynamique d'équilibre associée à la dissociation d'un solide dans un solvant. On la note  $K_s$ .
- Le  $\text{p}K_s$  est défini comme :

$$\text{p}K_s = -\log(K_s)$$

et ses valeurs sont tabulées à 25°C.

⚠ Attention, le produit de solubilité correspond à la constante thermodynamique d'équilibre de la **dissociation** du solide et non l'inverse!

### Conséquence : critère de solubilité

si $Q_r < K_s$	si $Q_r > K_s$
La réaction de dissolution est totale. Le solide <b>n'existe</b> pas. La solution <b>n'est pas saturée</b> .	Le solide se forme, les solutés ont réagi $Q_r$ diminue jusqu'à l'équilibre La solution <b>est saturée</b>

### Application 7 : saturation

On introduit dans un bécher un volume  $V_0 = 10$  mL d'une solution d'ions plomb (II)  $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$  à la concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_0 = 10$  mL d'une solution d'ions chlorure  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  à la concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On donne  $\text{p}K_s(\text{PbCl}_{2(\text{s})}) = 4,6$ .

➤ La solution est-elle saturée? Y a-t-il précipitation? Donner le nombre de moles de solide qui sont présentes à l'équilibre.

Réponse :

Une fois le mélange réalisé, on a (dilution) avant la réaction :  $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]_i = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On a la réaction de formation du solide :  $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cl}_{(\text{aq})}^- = \text{PbCl}_{2(\text{s})}$

Le quotient réactionnel s'écrit alors :

$$Q_r = \frac{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]_i [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]_i^2}{c^{\circ 3}} = 1,25 \cdot 10^{-4} > K_s \Rightarrow \text{il y a précipitation}$$

La solution est donc **saturée** à l'état final.

On peut alors déterminer la quantité de solide en appliquant la loi d'action des masses avec l'aide d'un tableau d'avancement.

(mol)	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$2 \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	=	$\text{PbCl}_{2(\text{s})}$
État initial	$c_0 V_0$		$c_0 V_0$		0
État final	$c_0 V_0 - \xi_{\text{éq}}$		$c_0 V_0 - 2\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

À l'équilibre :

$$K_s = Q_r = \frac{1}{(c^\circ)^3} \left( \frac{c_0 V_0 - \xi_{\text{éq}}}{2V_0} \right) \left( \frac{c_0 V_0 - 2\xi_{\text{éq}}}{2V_0} \right)^2 \Rightarrow \xi_{\text{éq}} = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mmol}$$

On en déduit que  $2,4 \cdot 10^{-1}$  mmol de solide ont été formées.

### III. Diagrammes de prédominance et d'existence

#### III.1 Espèce prédominante ou majoritaire dissoute en solution

Une espèce chimique **A** prédomine devant une espèce chimique **B** si  $[A] > [B]$ .

Une espèce chimique **A** est majoritaire devant une espèce chimique **B** si  $[A] > 10 [B]$ .

#### III.2 Diagramme de prédominance ou diagramme d'existence

Le domaine (de pH ou encore de potentiel) pour lequel une espèce chimique **A** prédomine devant une espèce chimique **B** est appelé *domaine de prédominance* de l'espèce **A**.

Un solide ne peut pas prédominer devant une espèce dissoute en solution : soit il existe, soit il n'existe pas. On parle, pour le solide, de *domaine d'existence*.

#### III.3 Réactions acido-basiques

En reprenant le cas de l'ion ammonium, engagé dans le couple  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$  de  $\text{p}K_a = 9,2$ , le diagramme de prédominance a l'allure suivante :

#### III.4 Réactions d'oxydoréduction (ou réactions rédox)

*Cas de deux espèces en solution*

Pour le couple  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ , de potentiel standard  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ , le diagramme de prédominance a l'allure suivante :

.....  
.....  
.....



 **Application 8 : diagramme d'existence**

✎ Tracer le diagramme de prédominance du couple  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$  pour une concentration de tracé en espèce dissoute égale à  $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Données :  $E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^{\circ}$

.....

.....

.....

### III.5 Réactions de précipitation

En présence d'un **précipité**, seuls des diagrammes d'existence sont tracés. Il est nécessaire de fixer une concentration pour l'une des espèces dissoutes pour déterminer la frontière entre le précipité et les espèces en solution.

 **Application 9 : tracé de diagramme d'existence**

On considère une solution aqueuse d'ions argent telle que  $[\text{Ag}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À cette solution est ajoutée sans variation de volume une solution concentrée d'ions chlorure. Au premier grain de précipité  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  formé.

✎ Tracer le diagramme d'existence de  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ , gradué en pCl.

Données :  $\text{p}K_{\text{s}}(\text{AgCl}) = 10$ .

.....

### III.6 Conclusion : prévision de l'état d'équilibre du système

#### Propriété : compatibilité d'espèces chimiques

Deux espèces chimiques **A** et **B** ayant leurs domaines de prédominance (ou existence) **dis-joints** sont dites **incompatibles**. La solution qui les contient n'est donc pas à l'équilibre : une réaction favorable thermodynamiquement se produit entre **A** et **B**.

#### ✍ Application 10 : dismutation des ions cuivre

Soit une solution aqueuse contenant des ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ . Ces ions constituent à la fois l'oxydant du couple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$  et le réducteur du couple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ .

La concentration de tracé en espèces dissoutes vaut  $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

✎ Tracer sur un même axe graphique les diagrammes de prédominance des deux couples.

✎ Commenter et conclure.

Données :  $E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}}^{\circ} = 0,52 \text{ V}$  ;  $E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+}^{\circ} = 0,52 \text{ V}$

# SYNTHÈSE

## Les « savoir »

- ☞ Définir un acide et une base de BRØNSTED.
- ☞ Définir un couple acido-basique.
- ☞ Définir un ampholyte acido-basique.
- ☞ Définir un oxydant et un réducteur.
- ☞ Définir un couple d'oxydoréduction et sa demi-équation rédox.
- ☞ Définir la constante d'acidité d'un couple acido-basique en solution aqueuse.
- ☞ Définir le  $pK_a$ .
- ☞ Écrire l'autoprotolyse de l'eau et sa constante d'acidité (avec son nom).
- ☞ Définir le pH.
- ☞ Énoncer la relation de HENDERSON.
- ☞ Expliquer le critère de compatibilité de deux espèces chimiques (rédox ou acido-basiques).

## Les « savoir-faire »

- ⚡ Présentation des différentes réactions en solution aqueuse : oxydoréduction et acido-basique. Dans chaque cas : couple accepteur/donneur, écriture d'une demi-réaction, objet chimique échangé.
- ⚡ Grandeurs thermodynamiques associées à des réactions en solution aqueuse : réactions acido-basiques (mise en place de la constante d'acidité, du  $pK_a$ , du pH, relation de HENDERSON avec démo, relation de NERNST).
- ⚡ Préviation de réactivité : méthode du  $\gamma$  pour chaque type de réaction.
- ⚡ Diagramme de prédominance ou d'existence : définition, tracé pour des exemples.