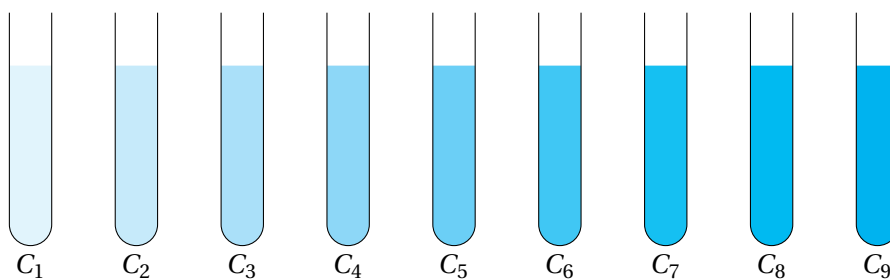

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION INTERNE

COURS DE CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES



Damien Tocqueville - dtocquevillePC@laposte.net
Lycée Baimbridge
2024 / 2025

Réactions acide-base	4
I. Présentation des réactions acide-base	5
I.1 Définition	5
I.2 Forces des acides et des bases	7
I.2.a Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique	7
I.2.b Cas particulier de l'autoprotolyse de l'eau	10
I.2.c Échelles de pK_a	12
II. pH d'une solution aqueuse	13
II.1 Définition du pH d'une solution	13
II.2 Prédominance des espèces selon le pH	13
II.3 Solution tampon	14
II.4 Prévion de réactivité entre les acides et les bases	15
II.5 Calcul du pH d'une solution	15
III. Application aux titrages acido-basiques	18
III.1 Principe du titrage acido-basique	19
III.2 Suivi pH-métrique	20
III.2.a Titrage d'un acide par une base	20
III.2.b Titrage d'une base par un acide	21
III.2.c Mesure du volume équivalent	21
III.3 Suivi colorimétrique	22
Synthèse	24
 Réactions de précipitation	 25
I. Dissolution d'un solide	26
I.1 Réactions de dissolution	26
I.2 Critère de solubilité	28
II. Solubilité	30
II.1 Définition	30
II.2 Influence de la température	31
II.3 Influence du pH	31
II.4 Effet d'ions communs	32
Synthèse	34
 Réactions d'oxydoréduction	 35

I. Oxydants et réducteurs	36
I.1 Couples rédox	36
I.2 Réactions d'oxydoréduction	37
I.3 Nombre d'oxydation d'un élément	39
II. Pile électrochimique	41
II.1 Définition d'une pile électrochimique	41
II.2 Caractéristiques d'une pile	42
III. Potentiel d'oxydoréduction	43
III.1 Définition et mesure	43
III.2 Expression	44
III.2.a Relation de NERNST	44
III.2.b Unicité du potentiel d'une solution aqueuse à l'équilibre	46
III.2.c Notion de potentiel rédox standard	47
Synthèse	49

RÉACTIONS ACIDE-BASE



Pré-requis :

- ▷ Transformation de la matière
- ▷ Quotient de réaction, constante thermodynamique d'équilibre

Aux concours ces dernières années :

À l'écrit : parfois.

- * 2023 (interne);
- * 2024 (interne).

À l'oral :

- * Leçon n° 6 (*Dosages et titrages*);
- * Leçon n° 17 (*Acidité*);

Introduction

Les réactions acido-basiques jouent un rôle essentiel dans les milieux biologiques et les processus environnementaux.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les équilibres entre les acides et les bases en solution aqueuse qui, par l'échange de protons, interagissent et fixent le fameux pH des solutions.

I. Présentation des réactions acide-base

I.1 Définition

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.

✍ Application 1 : espèces pouvant capter un proton

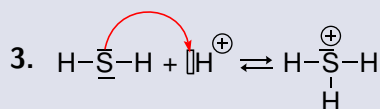
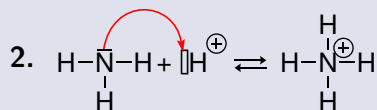
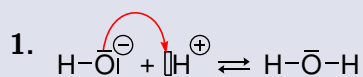
✎ Pour chacune des espèces suivantes, proposer un schéma de LEWIS et proposer une structure de l'espèce obtenue lors de la captation d'un proton H^+ .

1. HO^-

2. NH_3

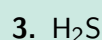
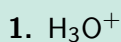
3. H_2S

Réponse :

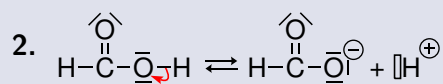
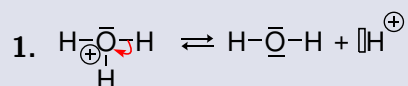


✍ Application 2 : espèces pouvant céder un proton

🔗 Pour chacune des espèces suivantes, proposer un schéma de LEWIS et proposer une structure de l'espèce obtenue lors de la perte d'un proton H^+ .



Réponse :



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 :



Les acides et les bases sont donc toutes partie prenante d'un **couple acido-basique**. Ce dernier s'écrit toujours sous la forme :

acide / base conjuguée

✍ Application 3 : couples acido-basiques

🔗 Compléter le tableau suivant.

acide conjugué	base conjuguée
$H_3O^+_{(aq)}$ (ion oxonium)	$H_2O_{(l)}$ (eau)
$H_2O_{(l)}$ (eau)	$HO^-_{(aq)}$ (ion hydroxyde)
$NH_4^+_{(aq)}$ (ion ammonium)	$NH_3_{(aq)}$ (ammoniac)

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 oxonium ou en perdre un pour devenir l'ion hydroxyde. Elle peut donc jouer à la fois le rôle d'acide et le rôle de base.

Définition : ampholyte

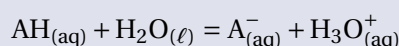
Une espèce qui peut être à la fois un acide et une base de BRØNSTED se nomme **ampholyte** ou **espèce amphotère**.

I.2 Forces des acides et des bases

I.2.a Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique

Pour comparer l'aptitude d'un acide (respectivement d'une base) à céder (respectivement capter) un proton, on évalue la constante thermodynamique de sa **réaction avec l'eau**.

Prenons le cas générique d'un acide $\text{AH}_{(\text{aq})}$ et de sa base conjuguée $\text{A}^-_{(\text{aq})}$. Sa réaction avec l'eau s'écrit :



Le quotient réactionnel associé à cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{a(\text{A}^-_{(\text{aq})}) a(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})}{a(\text{AH}_{(\text{aq})}) a(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})} = \frac{[\text{A}^-_{(\text{aq})}] [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{[\text{AH}_{(\text{aq})}] c^\circ}$$

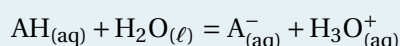
À l'équilibre, la relation de GÜLDBERG et WAAGE (loi d'action de masse¹) indique que ce quotient de réaction est égal à la constante thermodynamique K° .

$$\text{à l'équilibre} \Leftrightarrow Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$$

Dans **ce cas précis de la réaction de l'acide avec l'eau**, la constante thermodynamique d'équilibre porte un nom : la **constante d'acidité**.

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 :



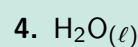
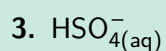
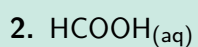
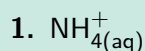
$$K_a = \frac{[\text{A}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} c^\circ}$$

Unité : **pas d'unité**.

1. « LAM » pour les intimes...

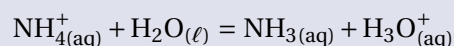
✍ Application 4 : constantes d'acidité

✎ Pour chacun des **acides** suivants, exprimer sa constante d'acidité par application de la relation de GÜLDBERG et WAAGE.



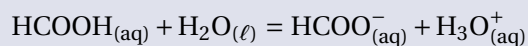
Réponse :

1. La réaction de l'acide avec l'eau s'écrit :



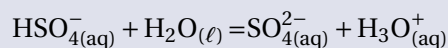
$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ [\text{NH}_4^+]}$$

2. La réaction de l'acide avec l'eau s'écrit :



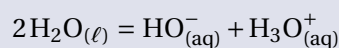
$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ [\text{HCOOH}]}$$

3. La réaction de l'acide avec l'eau s'écrit :



$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ [\text{HSO}_4^-]}$$

4. La réaction de l'acide avec l'eau s'écrit :



$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ 2}}$$

Pour faciliter la lecture de cette grandeur, on fait appel à une grandeur logarithmique : le $\text{p}K_a$ qui est directement relié à la constante d'acidité.

Définition : $\text{p}K_a$

Le $\text{p}K_a$ est défini par :

$$\boxed{\text{p}K_a = -\log(K_a)}$$

Unité : le $\text{p}K_a$ n'a **pas d'unité**.

Pour comparer l'aptitude des acides et des bases à céder ou capter des protons, on utilise donc

cette grandeur.

Plus un acide $\text{AH}_{(\text{aq})}$ sera dissocié dans l'eau et plus la concentration à l'équilibre en sa base conjuguée $\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$ sera importante. Ainsi, plus sa constante d'acidité sera grande donc son $\text{p}K_{\text{a}}$ faible.

Conclusion : lien entre la force d'acide/base et le $\text{p}K_{\text{a}}$

- Plus un **acide est fort**, plus la réaction $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$ est favorable :

$$\Rightarrow K_{\text{a}} \text{ grand} \Rightarrow \text{p}K_{\text{a}} \text{ petit}$$

- Plus une **base est forte**, plus la réaction $\text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$ est favorable :

$$\Rightarrow K_{\text{a}} \text{ petit} \Rightarrow \text{p}K_{\text{a}} \text{ grand}$$

Il arrive qu'un acide réagisse de manière **quantitative** avec l'eau. Il se trouve donc totalement dissocié.

Il arrive aussi qu'une base réagisse de manière **quantitative** avec l'eau. Elle se trouve alors totalement protonée.

Important

Un acide est dit **fort** s'il réagit de manière quantitative avec l'eau.

Une base est dite **forte** si elle réagit de manière quantitative avec l'eau.

La réaction des acides forts et des bases fortes avec l'eau étant favorable, ils sont instables en solution. Dans la pratique, on considère qu'ils sont quantitativement transformés en leur espèce conjuguée.

Exemples :

- Le $\text{p}K_{\text{a}}$ du couple $\text{EtOH}_{(\text{aq})}/\text{EtO}^{-}_{(\text{aq})}$ est d'environ 17. La réaction de l'ion $\text{EtO}^{-}_{(\text{aq})}$ avec l'eau est quantitative et donc il ne peut pas être présent dans l'eau.
- Le $\text{p}K_{\text{a}}$ du couple $\text{HCl}_{(\text{aq})}/\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ est d'environ -7 . Sa réaction avec l'eau est quantitative et donc $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ne peut être présent dans l'eau.

Pour tous les autres acides et toutes les autres bases, la réaction avec l'eau est **équilibrée**. On parle alors d'acides et de bases **faibles**.

Conséquence

- Un **acide faible** est un acide dont la réaction avec l'eau est **équilibrée**.
- Une **base faible** est une base dont la réaction avec l'eau est **équilibrée**.

Les exemples suivants sont des espèces chimiques acido-basiques exigibles selon le programme officiel (nom, formule moléculaire, caractère basique ou acide et schéma de LEWIS compris!). Écrivons pour chacune son schéma de LEWIS et proposons son rôle (acide ou base).

nom	formule moléculaire	caractère	schéma de LEWIS
acide sulfurique	H_2SO_4	acide fort	
acide nitrique	HNO_3	acide fort	
acide chlorhydrique	HCl	acide fort	$\text{H}-\ddot{\text{Cl}}:$
acide phosphorique	H_3PO_4	acide fort	
acide acétique	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	acide faible	
dioxyde de carbone aqueux	CO_2 ou H_2CO_3	acide faible	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ou
soude	NaOH	base forte	$\text{H}-\ddot{\text{O}}:^-$
potasse	KOH	base forte	$\text{H}-\ddot{\text{O}}:^-$
ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	base faible	
ion carbonate	CO_3^{2-}	base faible	
ammoniac	NH_3	base faible	

I.2.b Cas particulier de l'autoprotolyse de l'eau

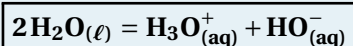
L'eau, on l'a dit précédemment, est une **espèce amphotère** : elle peut à la fois capter un proton (pour devenir l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$) ou en perdre un (et devenir l'ion hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$). Il y a donc une demi-équation acido-basique pour chaque couple :

couple	rôle de l'eau	réaction
$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	base	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{H}_{(\text{aq})}^+$
$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	acide	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_{(\text{aq})}^+$

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

Définition : autoprotolyse de l'eau

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



Appliquons la relation de GULDBERG et WAAGE à cet équilibre afin d'en déduire une expression de la constante d'acidité qui s'y rattache :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{a(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+)_{\text{éq}} a(\text{HO}_{(\text{aq})}^-)_{\text{éq}}}{a(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})_{\text{éq}}^2}$$

Définition : produit ionique de l'eau

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

$$K_e(25\text{ °C}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{(c^\circ)^2} = 10^{-14} \Leftrightarrow \text{p}K_e(25\text{ °C}) = 14$$

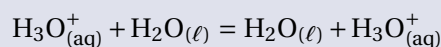
📄 Application 5 : $\text{p}K_a$ des couples de l'eau

✎ 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 $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}_{(\text{aq})}^-$.

Réponse : La méthode consiste à écrire tout d'abord l'équation de la réaction d'échange de proton avec l'eau, puis d'exprimer la constante d'acidité K_a .

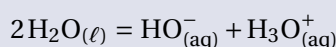
1. L'équation de réaction s'écrit :



La constante d'acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}} = 1 \Rightarrow \boxed{\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 0}$$

2. L'équation de réaction s'écrit :



La constante d'acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{c^{\circ 2}} = K_e = 14 \Rightarrow \boxed{\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = 14}$$

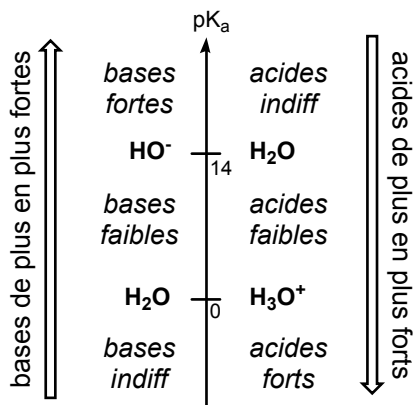
Important

En solution aqueuse, l'eau étant le **solvant**, la ions hydroxyde et l'**acide $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est l'acide le plus fort.**

En effet, tous les acides forts dans l'eau sont transformés en **ions hydronium** ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$) et toutes les bases fortes en **ions hydroxyde** ($\text{HO}^-_{(\text{aq})}$).

I.2.c Échelles de $\text{p}K_a$

Le $\text{p}K_a$ permet donc de classer les acides et les bases. Pour les comparer, il est d'usage d'utiliser des axes (souvent verticaux).



II. pH d'une solution aqueuse

II.1 Définition du pH d'une solution

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 :

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

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.

■ **Remarque** : de manière générale en physique-chimie : $p(\text{toto}) = -\log(\text{toto})$.

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.

II.2 Prédominance des espèces selon le pH

Le pH d'une solution peut facilement être relié 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 :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} c^\circ}$$

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

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

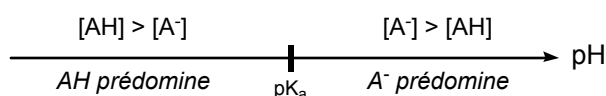
On reconnaît donc l'expression du pH et du $\text{p}K_a$. La relation obtenue est appelée relation d'HENDERSON.

Conséquence : relation de Henderson

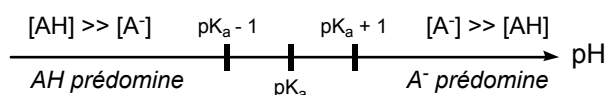
Si, à l'équilibre thermodynamique, l'acide faible $AH_{(aq)}$ et la base faible $A^-_{(aq)}$ d'un même couple sont **présents** en solution, alors on a la relation de HENDERSON suivante :

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

En découlent alors des domaines de pH où soit la forme acide prédomine en solution, soit la forme basique. Ces domaines de prédominance sont donc **dépendant** de la valeur du pK_a .



Il est possible de mettre en évidence des domaines de pH dans lesquels l'une des formes est **largement** prédominante sur l'autre (au moins un rapport 10) :



II.3 Solution tampon

Il est possible de fixer le pH d'une solution aqueuse grâce à une solution tampon.

Définition : solution tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu sous l'effet de la dilution ou d'un ajout modéré d'acide ou de base.

Application 6 : solution tampon

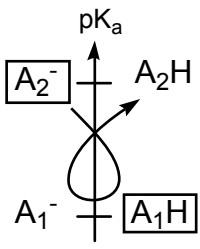
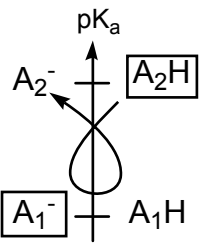
✎ Montrer que pour une solution équimolaire d'acide faible et de sa base conjuguée on a la relation $pH = pK_a$.

Réponse : Pour une solution équimolaire d'acide faible $AH_{(aq)}$ et de sa base conjuguée $A^-_{(aq)}$, on a $[AH_{(aq)}] = [A^-_{(aq)}]$. L'écriture de la relation d'HENDERSON donne alors :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} \right) \quad \text{et on obtient bien :} \quad \boxed{pH = pK_a}$$

II.4 Prédiction de réactivité entre les acides et les bases

Il est possible de prévoir rapidement le caractère favorable ($K^\circ > 1$) ou défavorable ($K^\circ < 1$) d'un équilibre acido-basique. Pour cela, il suffit de tracer un axe vertical en pK_a et d'utiliser la règle dite « du gamma ». Ensuite, on entoure les espèces présentes dans la solution et on les relie : cela se traduit alors par un signe ressemblant à la lettre grecque γ qui peut être dans le « bon sens » ou le « mauvais sens ».

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

Important

La réaction de plus grande constante thermodynamique est celle entre **l'acide le plus fort** et **la base la plus forte**.

II.5 Calcul du pH d'une solution

Pour calculer le pH d'une solution, il nous faut trouver la concentration en ions $H_3O^+_{(aq)}$. Pour cela, on détermine la composition finale du système chimique.

La détermination de la composition finale du système requiert la résolution du système d'équation suivant :

- lois d'action des masses de tous les équilibres de la solution ;
- conservations de la matière pour chaque espèce initialement présente ;
- conservation de la charge.

La méthode usuellement utilisée se nomme **méthode de la réaction prépondérante**. Elle permet d'estimer rapidement l'état final d'équilibre en considérant que certaines réactions sont plus influentes que d'autres : **celles dont la constante thermodynamique d'équilibre est la plus importante**.

Application 7 : calcul de pH

✎ Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (acide fort) de concentration en quantité de matière $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réponse :

- La solution initiale est composée de :
 - * $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$ est totalement dissocié dans l'eau car c'est un acide fort).
 - * $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ (solvant)
- Pas de réaction dont $K^\circ > 1$.
- La réaction prépondérante est $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 1$.

- $$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]}{c^\circ} \right) = 2$$

Application 8 : calcul de pH

✎ Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóïque $\text{AcOH}_{(\text{aq})}$ (acide faible, $\text{p}K_a = 4,8$) de concentration en quantité de matière $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réponse

- La solution initiale est composée de :

- * $\text{AcOH}_{(\text{aq})}$ à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- * $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ (solvant)

- Pas de réaction dont $K^\circ > 1$.

- La réaction prépondérante est $\text{AcOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{AcO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = K_a = 10^{-4,8}$. On s'aide d'un tableau d'avancement :

$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{AcOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	=	$\text{AcO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$K^\circ = 10^{-4,8}$
Él	$1,0 \cdot 10^{-2}$		excès		0		0	
Éq	$1,0 \cdot 10^{-2} - x_{\text{éq}}$		excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	

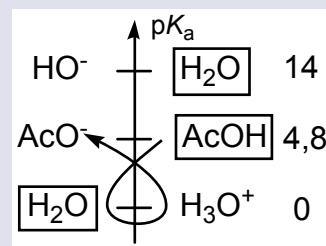
- On exprime la constante thermodynamique d'équilibre à l'aide de la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{AcO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{AcOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} c^\circ} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{1,0 \cdot 10^{-2} - x_{\text{éq}}}$$

Comme $K^\circ \ll 1$, on peut supposer que la RP est peu avancée :

$$1,0 \cdot 10^{-2} - x_{\text{éq}} \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \Rightarrow K^\circ = \frac{x_{\text{éq}}^2}{1,0 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow x_{\text{éq}} = 1 \cdot 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\bullet \quad \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ} \right) = -\log \left(\frac{x_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) = 3,4$$

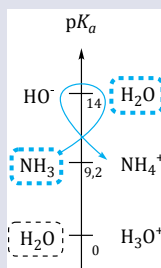


Pour les solutions, basiques, la méthode est légèrement plus compliquée puisqu'il est nécessaire de calculer au préalable la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction entre la base et l'eau.

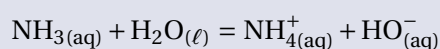
Application 9 : calcul de pH

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$, $\text{p}K_a = 9,2$) de concentration en quantité de matière $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

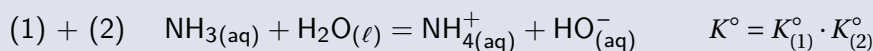
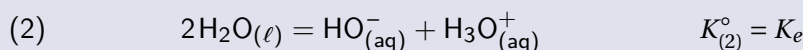
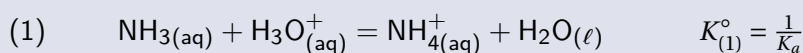
Réponse : on cherche la transformation se produisant entre le meilleur acide et la meilleure base, pour savoir quelles sont les espèces présentes à l'état d'équilibre et en quelles quantités.



La transformation de plus grande constante est donc celle d'équation suivante :



Pour trouver la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre, on décompose cette réaction grâce à une combinaison linéaire de réactions dont la constante est connue (tabulée).



La constante thermodynamique d'équilibre de la transformation vaut $K^\circ = \frac{K_e}{K_a} = 10^{\text{p}K_a - \text{p}K_e} = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Elle n'est donc pas thermodynamiquement favorable. De la même façon que pour la précédente question, on peut écrire la relation de GÜLDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(c - x_{\text{éq}}) \cdot c^\circ}$$

et on trouve $x_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilise le produit ionique de l'eau pour trouver la valeur du pH :

$$\boxed{\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e \cdot c^\circ}{x_{\text{éq}}}\right)}$$

Application numérique : pH = 10,7

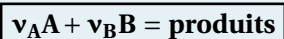
III. Application aux titrages acido-basiques

Doser une entité chimique **dans un échantillon** consiste à déterminer la quantité de matière de cette entité présente dans l'échantillon. Pour cela, on peut procéder par plusieurs méthodes. Dans cette partie on s'intéresse à la méthode de dosage par **titrage direct**.

III.1 Principe du titrage acido-basique

Définition : titrage direct

Le **titrage direct** d'un **réactif A** est réalisé en ajoutant progressivement un **réactif titrant B**, qui le consomme. La réaction de titrage s'écrit :



où ν_i désigne un coefficient stœchiométrique.

Exemples :

- Titrage de la soude par l'acide chlorhydrique : $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
- Titrage de l'acide éthanoïque par la soude : $\text{AcOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{AcO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

Lorsque le réactif titré est totalement consommé par le réactif titrant, on dit que l'équivalence est atteinte.

Définition : équivalence

L'**équivalence** d'un titrage est atteinte lorsque **les réactifs de la réaction de titrage ont été introduits dans les proportions stœchiométriques**.

Ainsi, à ce moment, on a une relation entre la quantité de titrant introduit dans le bécher (pouvant être suivi grâce au volume versé) et la quantité de réactif à titrer.

$$\frac{n_A^{\text{à doser}}}{\nu_A} = \frac{n_B^{\text{introduites}}}{\nu_B}$$

Erreur classique

Attention à ne pas oublier les coefficients stœchiométriques !

On remonte alors, grâce aux valeurs expérimentales de la quantité de B versée, à la quantité de A présente initialement.

Important

La réaction support de titrage doit être :

- rapide ;
- quantitative ;
- univoque.

III.2 Suivi pH-métrique

Lors d'un suivi pH-métrique, on suit l'évolution du pH au cours du dosage. Plus concrètement, on mesure le pH à l'aide d'un pH-mètre à intervalle régulier de titrant versé. On trace ensuite la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ et on repère l'équivalence sur la courbe grâce à un saut de pH.

III.2.a Titrage d'un acide par une base

Il existe deux cas particulier :

- Le titrage d'un **acide faible** par une **base forte** : l'équivalence est en zone de pH basique ($\text{pH} > 7$) et on remarque une hausse initiale de pH. Cette hausse initiale de pH est due au dosage des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ initialement présents dans le bécher provenant d'une dissociation (certes faible) de l'acide dans la solution.
- le titrage d'un **acide fort** par une **base forte** : l'équivalence est à pH neutre ($\text{pH} = 7$) et on remarque un début de courbe quasi-horizontal car on ne dose que des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

titrage d'un acide faible par une base forte	titrage d'un acide fort par une base forte
titrage de 10 mL d'acide acétique $\text{AcOH}_{(\text{aq})}$ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par la soude ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	titrage de 10 mL de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par la soude ($0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
$\text{AcOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{AcO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

🔗 Application 10 : pH de demi-équivalence

La demi-équivalence est l'étape du titrage où la moitié du réactif titré a été consommé.

✍ Montrer que, dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte, on a $\text{pH} = \text{pK}_a$ à la demi-équivalence.

Réponse : À la demi-équivalence, on a $[AH_{(aq)}] = [A_{(aq)}^-]$. L'écriture de la relation d'HENDERSON donne alors :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A_{(aq)}^-]}{[AH_{(aq)}]} \right)$$

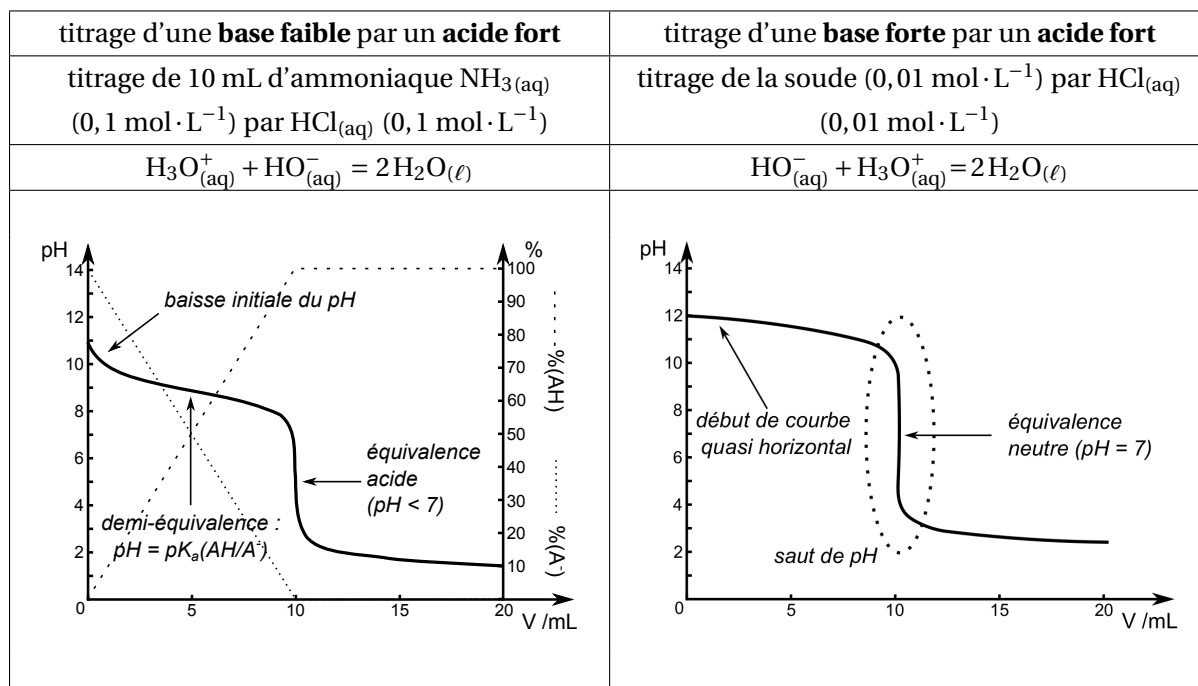
et on obtient bien :

$$pH = pK_a$$

III.2.b Titrage d'une base par un acide

Il existe deux cas particulier :

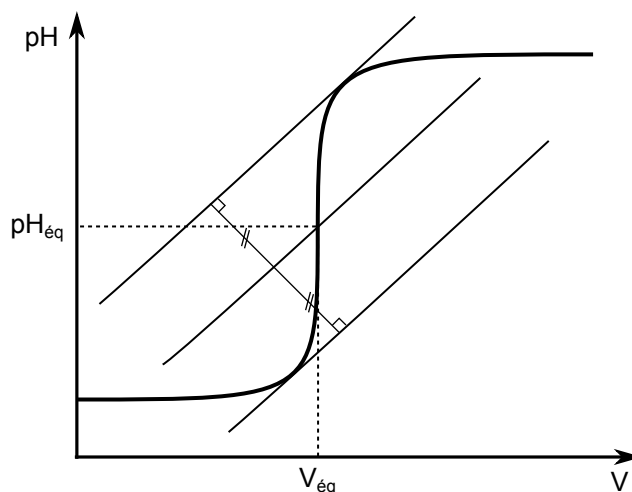
- Le titrage d'une **base faible** par un **acide fort** : l'équivalence est en zone de pH acide ($pH < 7$) et on remarque une baisse initiale de pH. Cette baisse initiale de pH est due au dosage des ions $HO_{(aq)}^-$ initialement présents dans le bécher provenant d'une réaction (certes peu avancée) de la base avec l'eau dans la solution.
- le titrage d'une **base forte** par un **acide fort** : l'équivalence se situe à pH neutre ($pH = 7$) et on remarque un début de courbe quasi-horizontal car on ne dose que des ions $HO_{(aq)}^-$.



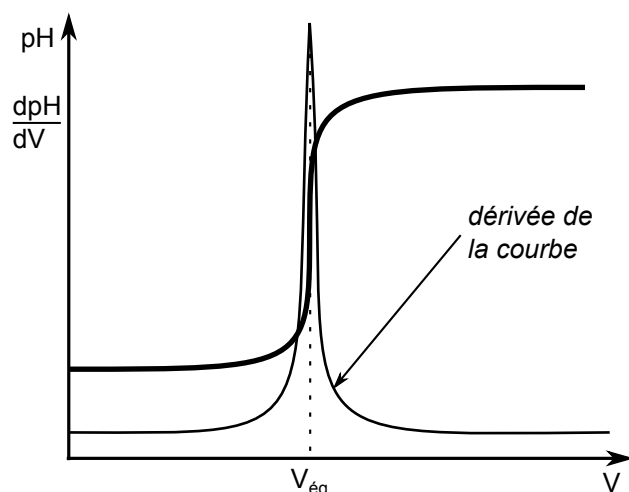
III.2.c Mesure du volume équivalent

On peut repérer le volume équivalent directement sur la courbe $pH = f(V_{\text{versé}})$. On peut procéder par deux méthodes :

- **La méthode des tangentes :**



- **La méthode de la dérivée :** la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$ est tracée directement sur le graphique (par un logiciel de traitement de donnée) et son pic correspond au volume équivalent.



III.3 Suivi colorimétrique

Le suivi colorimétrique consiste à ajouter dans le bécher de dosage un **indicateur coloré** acido-basique. C'est une entité chimique dont les solutions aqueuses des formes basique et acide ont des couleurs différentes. L'indicateur, ajouté en début de titrage, va changer de forme (acide ou basique) selon le pH. Ainsi, lors du saut de pH, la solution va changer de couleur.

Chaque indicateur coloré est caractérisé par son pK_a et par une zone de pH autour du pK_a appelée **zone de virage**, qui correspond approximativement à la zone $[pK_a - 1 ; pK_a + 1]$.

Conséquence : choix de l'indicateur coloré

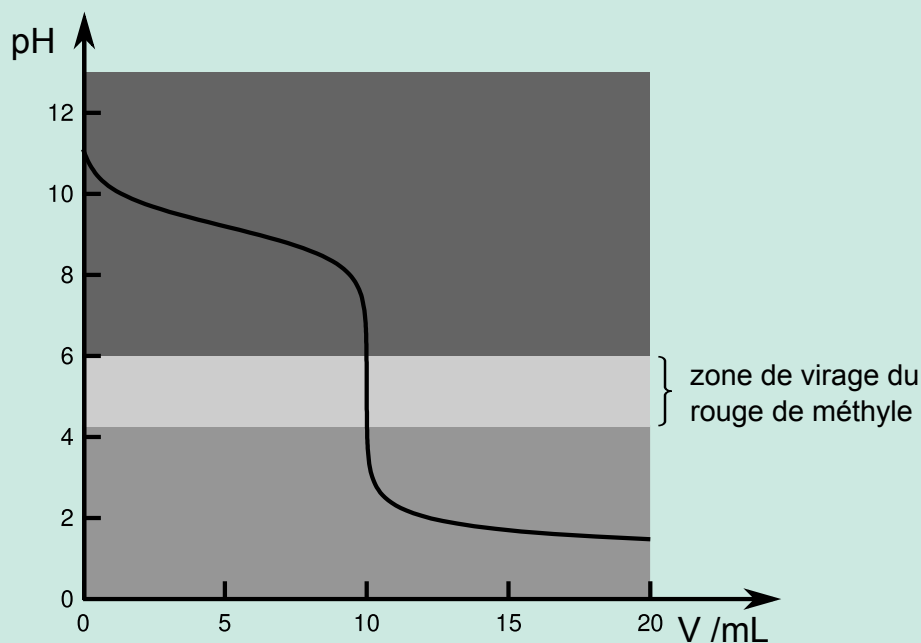
L'indicateur doit être choisi pour que la solution change de couleur à l'équivalence : pour cela, il faut que le **pH à l'équivalence** soit **compris dans la zone de virage**.

On donne ci-après quelques exemples d'indicateurs colorés avec leur zone de virage.

indicateur	pK_a à 25 °C	couleurs des solutions		zone de virage
		milieu acide	milieu basique	
hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 – 6,2
bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
phénolphtaléine	9,6	incolore	rose	8,0 – 9,9

✍ Application 11 : indicateur coloré

➤ Pour le titrage de 10 mL d'ammoniaque à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de la soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, quel indicateur choisir ?



Réponse : Le rouge de méthyle est un indicateur coloré adapté au titrage car le passage de la teinte basique (jaune) à la teinte acide (rouge) se fait en moins d'une goutte pour $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$.

SYNTHÈSE

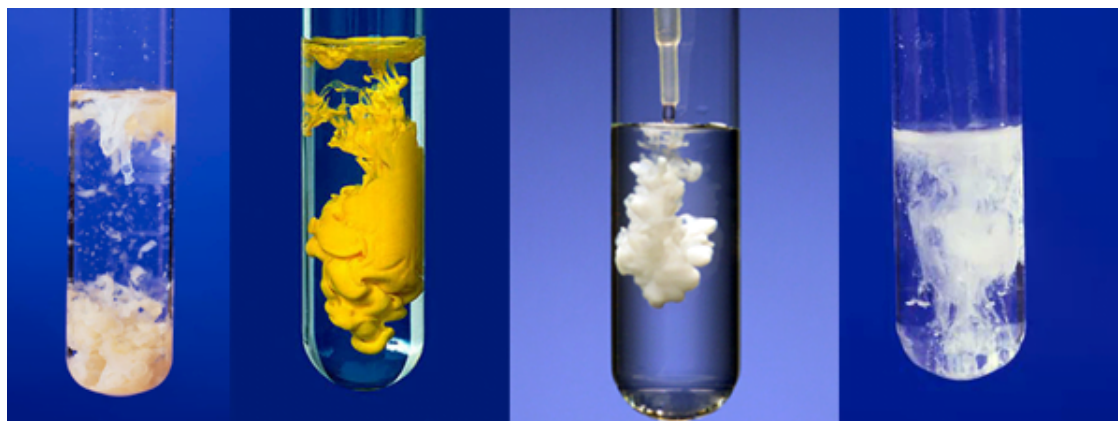
Les « savoirs »

- ✎ Définir un acide et une base selon BRØNSTED.
- ✎ Définir un couple acido-basique.
- ✎ Définir une espèce amphotère.
- ✎ Définir la constante d'acidité K_a et le pK_a d'un acide.
- ✎ Préciser le lien entre la force d'un acide (d'une base) et le pK_a .
- ✎ Définir les termes suivants : acide fort, base forte, acide faible, base faible.
- ✎ Compléter le tableau des acides et des bases exigibles au programme de PCSI.
- ✎ Définir l'autoprotolyse de l'eau et le produit ionique de l'eau.
- ✎ Définir le pH d'une solution aqueuse.
- ✎ Énoncer la relation de HENDERSON.
- ✎ Définir une solution tampon.
- ✎ Titrage direct : définition, définition de l'équivalence d'un titrage.
- ✎ Énoncer les caractéristiques que doit présenter une réaction de titrage.
- ✎ Énoncer un critère de choix pour un indicateur coloré.

Les « savoir-faire »

- ✎ Établir l'expression de la constante d'acidité d'un couple acido-basique.
- ✎ Établir l'expression et calculer la valeur des pK_a des couples de l'eau.
- ✎ Retrouver l'expression de la relation d'HENDERSON.
- ✎ Établir le diagramme de prédominance d'un couple acido-basique.
- ✎ Calculer le pH d'une solution dans divers cas : base faible, base forte, acide faible, acide fort. Voir exercices.
- ✎ Prévoir l'allure d'une courbe de titre acido-basique.
- ✎ Choisir l'indicateur coloré adéquat dans le cas d'un titrage acido-basique colorimétrique.

Réactions de précipitation



Introduction

Lorsque des molécules d'un solvant engagent assez d'interactions faibles avec un espèce chimique, cette dernière peut se dissoudre. Ainsi est-il possible de dissoudre plusieurs centaines de grammes de sel dans un litre d'eau, ou encore plusieurs centaines de dizaines de sucre dans une tasse de café!



Le but de ce chapitre est d'étudier la dissolution des solides dans l'eau.

I. Dissolution d'un solide

I.1 Réactions de dissolution

Lorsqu'il est mélangé à un solvant, un solide peut se dissocier, totalement ou partiellement. La transformation associée est modélisée par une réaction qu'on appelle **réaction de dissolution**. La réaction inverse s'appelle **réaction de précipitation**. Le solide ainsi dissocié (ou formé) est appelé **précipité**.

Exemples :

- Précipitation de l'iodure de plomb : $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{I}_{(\text{aq})}^{-} = \text{PbI}_{2(\text{s})}$
- Dissolution de l'iodure de plomb : $\text{PbI}_{2(\text{s})} = \text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{I}_{(\text{aq})}^{-}$

Application 12 : réactions de dissolution

✍ Écrire la réaction de dissolution pour chacun des solides suivants dans l'eau.

- $\text{NaCl}_{(\text{s})}$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$;
- glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}$).
- $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$;

Réponse :

- $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}_{(aq)}^{+} + \text{Cl}_{(aq)}^{-}$
- $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{CO}_{3(aq)}^{2-}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^{-}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 3\text{HO}_{(aq)}^{-}$
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(aq)}$

À chacune de ces réactions de **dissolution** est associée une constante thermodynamique d'équilibre qui est tabulée à 25 °C tout comme l'état la constante de d'acidité pour un couple acido-basique. Il s'agit du **produit de solubilité**.

Définitions : produit de solubilité et $\text{p}K_s$

- 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 :

$$K_s = -\log(K_s)$$

et ses valeurs sont tabulées à 25°C.

Important

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

Application 13 : produit de solubilité

✎ Exprimer le produit de solubilité pour chacun des solides suivants.

- $\text{NaCl}_{(s)}$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$;
- glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}$).
- $\text{CaCO}_{3(s)}$;
- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$;

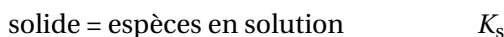
Réponse :

- $K_s = \frac{[\text{NaCl}_{(s)}][\text{Cl}_{(aq)}^{-}]}{c^{\circ 2}}$
- $K_s = \frac{[\text{Ca}_{(aq)}^{2+}][\text{CO}_{3(aq)}^{2-}]}{c^{\circ 2}}$
- $K_s = \frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}][\text{HO}_{(aq)}^{-}]^2}{c^{\circ 3}}$
- $K_s = \frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{3+}][\text{HO}_{(aq)}^{-}]^3}{c^{\circ 4}}$
- $K_s = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(aq)}]}{c^{\circ}}$

Il est important de noter que toutes les réactions de précipitation ne sont pas équilibrées à l'état final. L'existence du solide dans le milieu réactionnel est une condition nécessaire pour qu'il y ait un équilibre établi.

I.2 Critère de solubilité

Partant de la réaction de dissolution suivante :



on peut écrire un quotient réactionnel Q_r et le comparer à la constante thermodynamique d'équilibre K_s afin de savoir si il reste du solide à l'état final.

Conséquence : critère de solubilité

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

Application 14 : saturation

Un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ 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 $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'ions chlorure $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ à la concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont introduits dans un bécher.

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 : $\left[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}\right]_i =$

$$\left[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-\right]_i = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 :

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

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	$c_0 V_0 - \xi_{\text{eq}}$		$c_0 V_0 - 2\xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}

À l'équilibre :

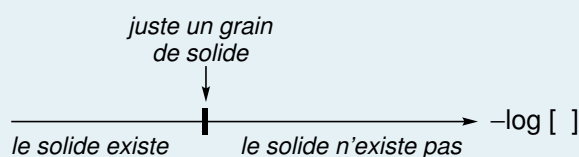
$$K_s = Q_r = \frac{1}{(c^\circ)^3} \left(\frac{c_0 V_0 - \xi_{\text{eq}}}{2 V_0} \right) \left(\frac{c_0 V_0 - 2\xi_{\text{eq}}}{2 V_0} \right)^2 \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mmol}$$

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

Dans le chapitre SOLAQ1, on avait établi des diagrammes de prédominance d'espèces acido-basiques. Dans ce chapitre, on ne peut plus parler de prédominance mais d'existence : il y a un seuil au delà duquel le solide **existe**. Il s'agit donc plutôt de situations de « tout ou rien ».

Définition : diagramme d'existence

Le **diagramme d'existence** d'un solide est un diagramme qui délimite les domaines de concentration pour lesquels le **solide existe** ou **n'existe pas**. La limite entre les domaines correspond à la présence d'un unique grain de solide.



Application 15 : diagramme d'existence

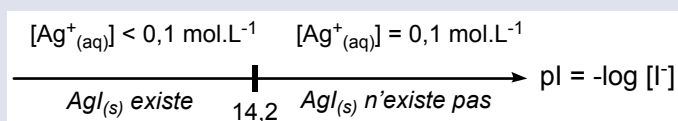
Des ions iodures $\text{I}_{(\text{aq})}^{-}$ sont introduits dans une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}$; $\text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$) initialement à la concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne $\text{p}K_s(\text{AgI}_{(\text{s})}) = 15,2$ à 25°C .

➤ Représenter le diagramme d'existence de $\text{AgI}_{(\text{s})}$ à 25°C .

Réponse : Dans le domaine d'existence de $\text{AgI}_{(\text{s})}$, on a $[\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}] [\text{I}_{(\text{aq})}^{-}] = c^{\circ 2} K_s$ et $[\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}] \leq c_0$ (au moins un grain de précipité est présent).

$$\Rightarrow [\text{I}_{(\text{aq})}^{-}] \geq \frac{K_s}{c_0} = 10^{-14,2} \Rightarrow \text{pI} \geq 14,2$$



II. Solubilité

II.1 Définition

Définition : solubilité

La **solubilité** est la **quantité maximale** d'un solide que l'on peut **dissoudre dans un litre** de solvant.

Elle est notée s et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

✎ Application 16 : calcul de solubilité

✎ Calculer la solubilité de l'iodure de plomb PbI_2 dans l'eau pure à 25°C .

Donnée : $\text{p}K_s(\text{PbI}_{2(s)}) = 9,0$ à 25°C .

Réponse : on se place dans le cas d'un équilibre entre le solide et ses ions constitutifs dans la solution : le seul de solubilité est alors atteint.

(mol)	$\text{PbI}_{2(s)}$	=	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	+	$2\text{I}_{(aq)}^-$	K_s
État initial	excès		0		0	
État d'équilibre	excès		s		$2s$	

$$K_s = \frac{[\text{Pb}_{(aq)}^{2+}][\text{I}_{(aq)}^-]^2}{c^{\circ 3}} = \frac{4s^3}{c^{\circ 3}} \quad \text{donc} \quad s = c^{\circ} \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 630 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

✎ Application 17 : calcul de solubilité

✎ Calculer la solubilité du chromate de baryum $\text{BaCrO}_{4(s)}$ dans l'eau pure à 25°C .

Donnée : $\text{p}K_s(\text{BaCrO}_{4(s)}) = 13,4$ à 25°C .

Réponse : on se place dans le cas d'un équilibre entre le solide et ses ions constitutifs dans la solution : le seul de solubilité est alors atteint.

(mol)	$\text{BaCrO}_{4(s)}$	=	$\text{Ba}_{(aq)}^{2+}$	+	$2\text{CrO}_4^{2-}{}_{(aq)}$	K_s
État initial	excès		0		0	
État d'équilibre	excès		s		$2s$	

$$K_s = \frac{[\text{Ba}_{(aq)}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}{}_{(aq)}]^2}{c^{\circ 3}} = \frac{4s^3}{c^{\circ 3}} \quad \text{donc} \quad s = c^{\circ} \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 21,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On parle parfois de solubilité s_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, notamment dans le langage plus courant. Cette solubilité massique n'est autre que la solubilité multipliée par la masse molaire du solide en question.

II.2 Influence de la température

La réaction de dissolution **dépend de la température**. Cela provient de la dépendance en température du produit de solubilité.

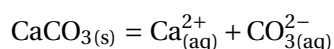
La plupart des solides sont **plus solubles à chaud** qu'à froid.

En revanche, il existe des exceptions dont la plus connue est le **calcaire** (carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$) dont la dissolution est favorable à basse température. C'est la raison pour laquelle on trouve souvent un dépôt de calcaire sur les bouilloires : le solide $\text{CaCO}_{3(s)}$ se forme à haute température.

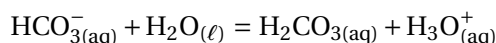
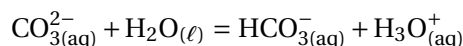
II.3 Influence du pH

Lors de la dissolution d'un **sel**, le pH peut influencer fortement sur la solubilité lorsque l'un des solutés est une base. En effet, cette base se trouve alors impliquée dans une autre transformation : celle avec l'eau pour former l'acide conjugué. Selon l'avancée de cette deuxième transformation, il peut y avoir déplacement de l'équilibre de dissolution.

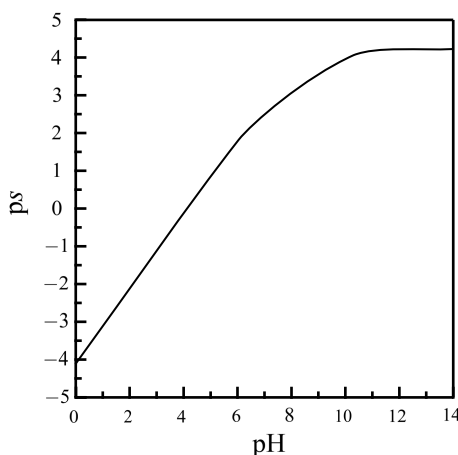
Exemple : la dissolution du carbonate de calcium (le calcaire, encore lui !) se fait selon la réaction suivante :



Or, l'ion carbonate est impliqué dans une réaction acidobasique :



Ainsi, lorsque le pH diminue, la solubilité de $\text{CaCO}_{3(s)}$ augmente puisque les ions carbonate sont consommés.



II.4 Effet d'ions communs

La solubilité d'un sel dans l'eau pure est plus élevée que lorsque la dissolution a lieu dans une solution qui contient initialement l'un des ions constitutifs de ce sel.

En effet, la présence de ces ions dans le milieu réactionnel déplace l'équilibre de dissolution dans le **sens indirect** (*ie.* dans le sens de la précipitation). La solubilité s'en voit alors abaissée.

Application 18 : effet d'ion commun

La conductivité d'une solution saturée d'iodure de plomb $\text{PbI}_{2(s)}$ à 298 K est de $\sigma = 38 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Calculer la solubilité de l'iodure de plomb $\text{PbI}_{2(s)}$ dans l'eau.
2. Calculer le produit de solubilité de $\text{PbI}_{2(s)}$ à 298 K.
3. On introduit 0,40 g de $\text{PbI}_{2(s)}$ dans $V_0 = 1,0 \text{ L}$ d'eau. Le solide est-il présent dans l'état final ?
4. Quelle masse d'iodure de potassium $\text{KI}_{(s)}$ faut-il ajouter pour que 99 % de $\text{PbI}_{2(s)}$ précipite ?

Données :

- Masses molaires : $M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{KI}) = 166,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Conductivités molaires ioniques à dilution infinie : $\lambda_{\text{Pb}^{2+}_{(aq)}}^\circ = 14,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\lambda_{\text{I}^{-}}^\circ = 7,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse :

1. La solubilité s'écrit :

$$s = [\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{[\text{I}_{(\text{aq})}^{-}]}{2}$$

On utilise la loi de KOHLRAUSCH :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^{\circ} c_i = \lambda_{\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} \underbrace{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]}_s + \lambda_{\text{I}_{(\text{aq})}^{-}}^{\circ} \underbrace{[\text{I}_{(\text{aq})}^{-}]}_{2s}$$

$$\Rightarrow s = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} + 2\lambda_{\text{I}_{(\text{aq})}^{-}}^{\circ}}$$

Application numérique : $s = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. Le produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = \frac{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{I}_{(\text{aq})}^{-}]^2}{c^{\circ 3}} = 4s^3 = 8,5 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \text{p}K_s = 8,1$$

3. Il s'agit de calculer le quotient de réaction et le comparer au produit de solubilité.

$$Q_r = \left(\frac{m_{\text{PbI}_2} V_0}{c^{\circ} M_{\text{PbI}_2}} \right)^3 = 2,6 \cdot 10^{-9} < K_s$$

Le solide n'est donc pas présent à l'état final.

4. Si 99 % de $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ précipite :

$$[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = 0,01 [\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{ini}} = 0,01 \cdot \frac{m_{\text{PbI}_2}}{V_0 M_{\text{PbI}_2}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le solide est présent. Le critère de solubilité est donc respecté : $Q_r = K_s$.

$$[\text{I}_{(\text{aq})}^{-}] = \sqrt{\frac{K_s c^{\circ 2}}{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}]}} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a alors, par conservation de la matière :

$$n_{\text{KI}} = [\text{I}_{(\text{aq})}^{-}] V_0 - 2 \times 0,01 \times \frac{m_{\text{PbI}_2}}{M_{\text{PbI}_2}}$$

$$m_{\text{KI}} = M_{\text{KI}} [\text{I}_{(\text{aq})}^{-}] V_0 - 2 \times 0,01 \times \frac{m_{\text{PbI}_2}}{M_{\text{PbI}_2}}$$

Application numérique : $m_{\text{KI}} = 5,2 \text{ g}$

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Produit de solubilité d'un solide.
- ☞ Critère de solubilité.
- ☞ Diagramme d'existence d'un solide.
- ☞ Solubilité.

Les « savoir-faire »

- ✍ Écrire la réaction de dissolution ou de précipitation d'un solide.
- ✍ Écrire le produit de solubilité d'un solide.
- ✍ Utiliser le critère de solubilité pour prévoir l'état de saturation ou non d'une solution.
- ✍ Utiliser un diagramme d'existence.
- ✍ Calculer la solubilité d'un solide.
- ✍ Calculer la solubilité d'un solide en tenant compte de l'effet d'ions communs.

Réactions d'oxydoréduction



Introduction

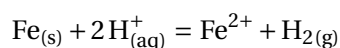
Les réactions d'oxydo-réduction mettent en jeu des transferts d'électrons. Un grand nombre de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitements des eaux, élaboration des métaux et des alliages, etc.) mais aussi de processus biochimiques, à la base du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

I. Oxydants et réducteurs

I.1 Couples rédox

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

Exemple : la corrosion du fer en milieu aqueux peut être modélisé par la réaction suivante :



On observe alors que $\text{Fe}_{(s)}$ en s'est transformé en ions fer $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ en perdant deux électrons. Ces derniers ont été transférés aux protons.

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 :** oxydAnt : 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.

Important

• Oxydants à connaître :

- * dichlore Cl_2
- * ion permanganate MnO_4^- ;
- * ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
- * ion hypochlorite ClO^- ;
- * dioxygène O_2 ;
- * peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

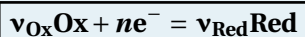
• Réducteurs à connaître :

- * ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- * dihydrogène H_2 .

I.2 Réactions d'oxydoréduction

Définition : demi-équation rédox

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

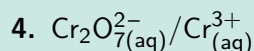
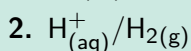
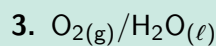
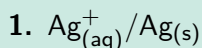


Comment équilibrer une demi-équation rédox ?

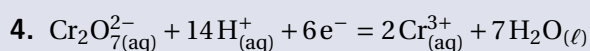
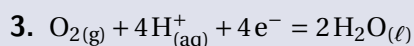
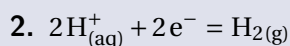
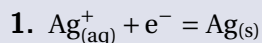
1. Équilibrer l'élément principal.
2. Équilibrer l'élément O avec $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.
3. Équilibrer l'élément H avec des protons $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$.
4. Équilibrer les charges avec des électrons.

Application 19 : 1/2 équations rédox

Écrire les demi-équations rédox correspondant aux couples suivants.



Réponse :



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.

Définition : réaction d'oxydo-réduction

Une **réaction d'oxydo-réduction** ou **réaction rédox** est une réaction chimique au cours de laquelle il s'effectue un **transfert d'électrons** entre l'**oxydant** d'un couple et le **réducteur** d'un autre couple.

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.**

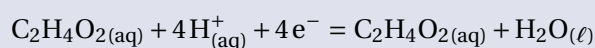
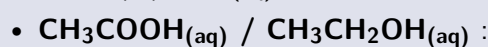
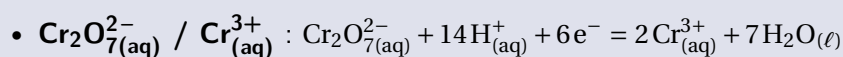
Application 20 : réaction rédox (milieu acide)

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

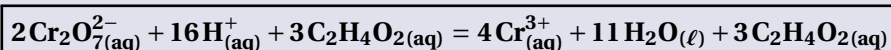
Écrire le bilan de la réaction d'oxydo-réduction illustrant ce changement de couleur.

Donnée : Les couples oxydant/réducteur impliqués sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$.

Réponse :



En combinant les deux demi-équation de façon à éliminer les électrons, on obtient :



Par défaut, on laisse ces réactions écrites en milieu acide (c'est-à-dire en présence d'ions $\text{H}^+(\text{aq})$). En revanche, lorsqu'il est précisé dans l'énoncé que la transformation s'effectue en milieu basique, la réaction doit alors être écrite sans les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ puisque leur présence n'a aucune réalité physique. On doit alors écrire la réaction en milieu basique, en prenant en compte le fait que $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$.

Application 21 : réaction rédox (milieu basique)

L'eau de JAVEL est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) en milieu basique. Elle est préparée par réaction directe entre du dichlore et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

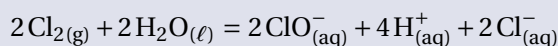
Écrire le bilan de la réaction d'oxydo-réduction correspondante.

Donnée : les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$.

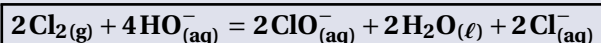
Réponse :

- Couple $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}_2(\text{g})$: $2\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
- Couple $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

En combinant les deux demi-équation de façon à éliminer les électrons, on obtient :



Il faut penser à transposer la réaction en milieu basique (information donnée dans l'énoncé).



I.3 Nombre d'oxydation d'un élément

Définition : nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (n.o.) d'un élément, dans un édifice chimique, est défini comme la charge (fictive) que porterait cet élément si, pour chaque liaison covalente dans laquelle celui-ci est engagé, le (ou les) doublet(s) liant(s) étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Le nombre d'oxydation d'un élément (n.o.) caractérise l'état d'oxydation d'un élément au sein d'un édifice chimique (molécule ou ion). Plus le n.o. d'un élément est élevé, plus cet élément est à un état oxydé. Le n.o., par convention, est écrit en chiffres romains.

Pour tout édifice chimique : $\sum_{\text{éléments}} \text{n.o.} = z$ où z est la charge formelle de l'édifice.

Important

Pour le calcul du nombre d'oxydation d'un élément au sein d'un édifice, on retiendra avant tout les deux valeurs classiques :

- n.o.(O) = -II sauf dans le cas de O_2 et des peroxydes (H_2O_2 , ROOR) ;
- n.o.(H) = +I sauf dans le cas de H_2 et des hydrures métalliques (LiH , NaH , AlH_3 , etc.).

Pour calculer le n.o. d'un élément au sein d'un édifice :

- Écrire $\sum_{\text{éléments}} \text{n.o.} = z$;
- Remplacer n.o.(O) par -II et n.o.(H) par +I.
- En déduire n.o.(élément).

Application 22 : nombre d'oxydation

Calculer les nombres d'oxydation de tous les éléments des édifices suivants :

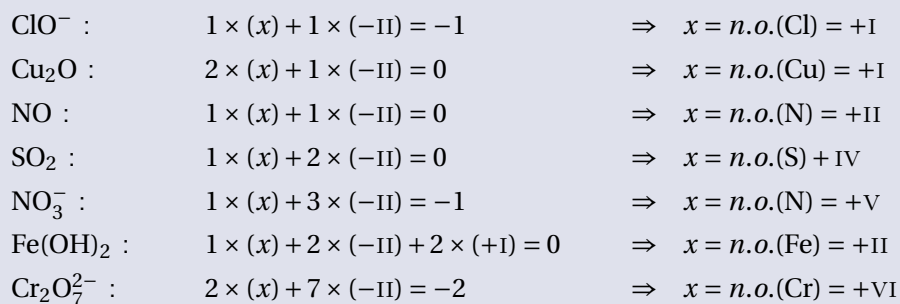
1. Fe, Hg, O₂, F⁻, H⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Ce⁴⁺.
2. ClO⁻, Cu₂O, NO, SO₂, NO₃⁻, Fe(OH)₂, Cr₂O₇²⁻.

Réponse :

1.

	Fe	Hg	O ₂	I ₂	F ⁻	H ⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Ce ⁴⁺
n.o.	0	0	0	0	-I	+I	+II	+III	+IV

2. Dans tous ces édifices, les n.o. de O et de H sont respectivement -I et +II car ils sont toujours liés à des atomes respectivement moins électronégatifs et moins électropositifs qu'eux.



Tout comme dans le cas des réactions acide-base, une espèce chimique peut à la fois intervenir dans un couple rédox en tant qu'oxydant et dans un autre en tant que réducteur. On parle également d'ampholyte.

Définition : ampholyte rédox

Un **ampholyte rédox** (ou **espèce rédox amphotère**) est une espèce qui appartient à deux couples rédox : dans un couple en tant qu'**oxydant** et dans l'autre en tant que **réducteur**.

Exemple : L'ion cuivre (I) Cu_(aq)⁺ est un ampholyte rédox :

- il est oxydant dans le couple Cu_(aq)⁺/Cu_(s) : $\text{Cu}_{(aq)}^+ + e^- = \text{Cu}_{(s)}$
- il est réducteur dans le couple Cu_(aq)²⁺/Cu_(aq)⁺ : $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + e^- = \text{Cu}_{(aq)}^+$

Définitions : dismutation/médiamutation

- Une réaction de **dismutation** est la réaction d'un ampholyte sur lui-même.
- Une réaction de **médiamutation** est la réaction inverse de la dismutation.

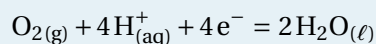
Exemple :

- dismutation de l'ion cuivre (I) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$: $2\text{Cu}_{(\text{aq})}^+ = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$
- médiamutation de l'ion cuivre (I) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$: $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$

Définition : couples de l'eau

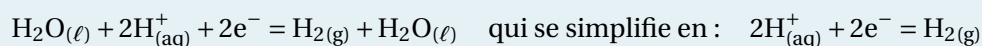
L'eau (solvant) est un ampholyte rédox.

• l'eau comme réducteur est associée au **dioxygène** comme oxydant :



Le couple rédox est $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

• l'eau comme oxydant est associée au **dihydrogène** comme réducteur :



Le couple rédox est $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} / \text{H}_{2(\text{g})}$ mais comme les molécules d'eau se simplifient dans l'écriture de la demi-équation rédox, le couple plus souvent utilisé est $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$.

II. Pile électrochimique

II.1 Définition d'une pile électrochimique

Lorsqu'une enceinte est constituée d'un oxydant et d'un réducteur d'un même couple ainsi que d'un électrolyte (conducteur ionique) assurant le courant avec un conducteur métallique, on parle de **demi-pile**.

Définition : pile

Une **pile électrochimique** est un ensemble de deux **demi-piles** séparées par une **jonction électrolytique** (membrane, pont salin ou verre fritté) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

Une pile électrochimique produit un courant électrique à partir d'une réaction chimique spontanée (sans intervention extérieure).

Conséquence : conversion d'énergie

Au sein d'une pile électrochimique, de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique.

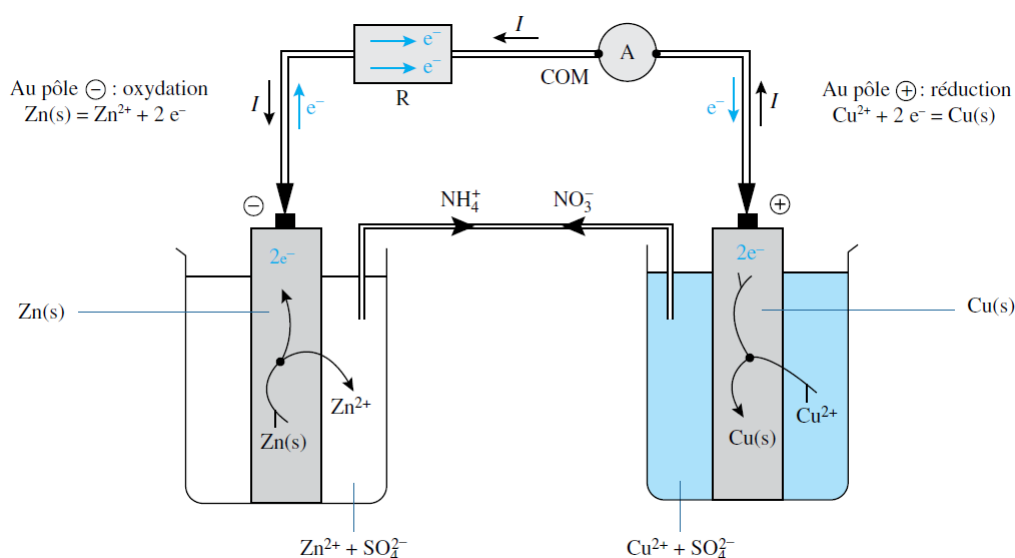
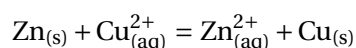
Dans la solution, les porteurs de charge sont des ions. En revanche, dans les conducteurs solides, ce sont les électrons. Les conducteurs qui assurent le passage des électrons d'une demi-pile à l'autre sont souvent des métaux.

Définition : anode/cathode

Une **électrode** est l'association d'un **conducteur électrique** (souvent un métal) et d'un conducteur ionique appelé **électrolyte**.

- L'électrode où a lieu une réduction s'appelle la **cathode**
- L'électrode où a lieu une oxydation s'appelle l'**anode**.

Exemple : La pile DANIELL est une pile dans laquelle se produit la réaction d'équation bilan



II.2 Caractéristiques d'une pile

Si l'on branche les bornes d'un voltmètre à celles de la pile, on mesure une tension, appelée tension à vide. Elle correspond à la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de la pile.

Définition : tension à vide

La **tension à vide** d'une pile correspond à la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

$$\Delta E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Pour déterminer la polarité de la pile, c'est-à-dire quelle est sa borne positive et quelle est sa borne négative, on peut observer la valeur de la tension à vide de la pile.

Définition : capacité

La **capacité d'une pile**, noté Q , est la quantité maximale de charges que la pile peut délivrer au circuit extérieur :

$$Q = I \times \Delta t$$

pù :

- I est l'intensité du courant débité par la pile (en A) ;
- Δt est la durée pendant laquelle le courant est débité.

Unité : le Coulomb (C) ou parfois l'ampère-heure (A.h).

Propriété : loi de Faraday

La loi de FARADAY stipule que la capacité de la pile est liée à l'avancement final de la transformation par la relation suivante :

$$Q = n\xi_f\mathcal{F}$$

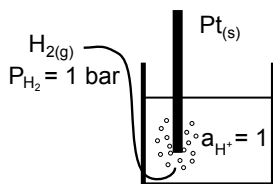
III. Potentiel d'oxydoréduction

III.1 Définition et mesure

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 barbote 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 :

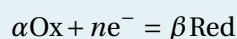
$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{ESH}} = E_{\text{Ox/Red}} \quad \text{car } E_{\text{ESH}} = 0 \text{ par définition}$$

III.2 Expression

III.2.a Relation de Nernst

Propriété : relation de Nernst

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



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

- $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ 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 ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- a_{Ox} l'activité de l'oxydant ;
- a_{Red} l'activité du réducteur.

🗨 **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.

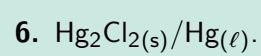
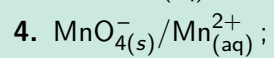
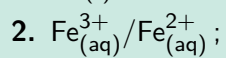
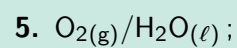
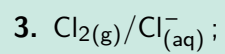
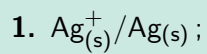
Conséquence

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

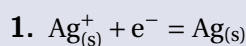
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha}}{a_{\text{Red}}^{\beta}} \right) \quad \text{où} \quad \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

Application 23 : relation de Nernst

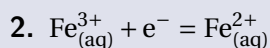
Écrire la relation de NERNST pour les couples rédox suivants :



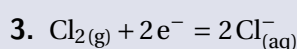
Réponse :



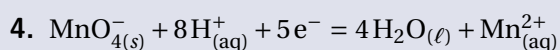
$$E_{\text{Ag}_{(\text{s})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}} = E_{\text{Ag}_{(\text{s})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}_{(\text{s})}^+]}{c^\circ} \right)$$



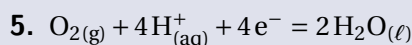
$$E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}} = E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}]}{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]} \right)$$



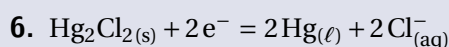
$$E_{\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-} = E_{\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p_{\text{Cl}_{2(\text{g})}} c^{\circ 2}}{p^\circ [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]^2} \right)$$



$$E_{\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}} = E_{\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-] [\text{H}_{(\text{aq})}^+]^8}{[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}] (c^\circ)^8} \right)$$



$$E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}} = E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_{2(\text{g})}} [\text{H}_{(\text{aq})}^+]^4}{p^\circ c^{\circ 4}} \right)$$



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]}{c^\circ} \right)$$

III.2.b Unicité du potentiel d'une solution aqueuse à l'équilibre

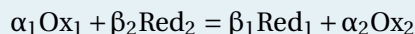
Lorsqu'une solution aqueuse contenant plusieurs couples oxydant/réducteur est à l'équilibre, alors tous les potentiels d'oxydoréduction de chacun des couples présents sont égaux. On dit qu'il y a unicité du potentiel à l'équilibre.

Une application est le calcul de la constante thermodynamique d'équilibre K° d'une réaction

rédox. Le résultat est donné dans l'encadré ci-après.

Définition : constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction rédox

Soit la transformation rédox modélisée par la réaction suivante :



Si on note $E_1^\circ = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ$ et $E_2^\circ = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ$, la constante thermodynamique d'équilibre K° de la réaction vaut :

$$K^\circ = 10^{n \times \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}}$$

où n est le nombre d'électrons échangés.

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.

Conséquence : prévision de réactivité

γ dans le « bon sens » : Équilibre en faveur des produits $K^\circ = 10^{+\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ } > 1$	γ dans le « mauvais sens » : Équilibre en faveur des réactifs $K^\circ = 10^{-\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ } < 1$

III.2.c Notion de potentiel rédox 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 rédox standards E° .

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

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

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

		E° / V	
oxydants de plus en plus forts ↑	H_2O_2	$H_2O_{(l)}$	1,77
	MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	1,23
	Ag^+	$Ag_{(s)}$	0,80
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
	Cu^{2+}	$Cu_{(s)}$	0,34
	H^+	$H_{2(g)}$	0
	Fe^{2+}	$Fe_{(s)}$	-0,44
	Zn^{2+}	$Zn_{(s)}$	-0,76
	Na^+	$Na_{(s)}$	-2,71
			↓ réducteurs de plus en plus forts

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Oxydant et réducteur.
- ☞ Noms de quelques oxydants/réducteurs à connaître.
- ☞ Demi-équation rédox.
- ☞ Réaction d'oxydo-réduction.
- ☞ Nombre d'oxydation.
- ☞ Ampholyte rédox.
- ☞ Dismutation/médiamutation.
- ☞ Couples de l'eau.
- ☞ Pile : définition, conversion d'énergie réalisée.
- ☞ Anode, cathode : réaction associée.
- ☞ Tension à vide : expression.
- ☞ Capacité d'une pile : définition, expression en fonction de l'intensité du courant.
- ☞ Constante thermodynamique d'équilibre rédox : expression en fonction des potentiels rédox standard.
- ☞ Loi de FARADAY
- ☞ Relation de NERNST : expressions générale et usuelle.
- ☞ Règle du gamma pour la prévision de la réactivité.

Les « savoir-faire »

- ✍ Écriture de demi-équation rédox, de réactions rédox.
- ✍ Calcul d'un nombre d'oxydation.
- ✍ Écriture de la relation de NERNST (redonnée) pour un couple rédox.
- ✍ Prévoir la réactivité d'une solution en fonction des espèces rédox présentes dans cette solution.