

Chimie des solutions

Élément imposé : équilibres de précipitation, complexation, oxydo-réduction

Biblio : Schott, Fosset PCSI, Actualité chimique n°264 Mars 2003 Mathé, chimie des solution, Kotz

Logiciel : Dozzaqueux, Python peut être bien à utiliser

Réactions acido-basique

Prérequis : Couples acido-basiques, notion de pKa, pH (TS), Description d'un système et évolution vers un état final : constante d'équilibre, avancement (L1)

Introduction

Rappel couple acide-base

I. Thermodynamique des réactions acido-basiques

Fosset PCSI, Schott

A. Constante d'équilibre

- Définition K_a , K_b .
- Cas particulier : autoprotolyse de l'eau
- Produit ionique de l'eau
- Définition pH
- Force d'un acide ou d'une base Schéma [Schott p425](#)

B. Diagramme de prédominance

- pKa, relation d'Henderson, et méthode de tracé.
- Diagramme de répartition comparaison avec diagramme de prédominance
- Exemple : acide phosphorique : [Fosset PCSI p737](#) et répartition : [Chimie³p293](#)

II. Détermination d'un état final

A. Méthode de la réaction prépondérante

- [Fosset PCSI p739](#), [Schott p682](#)
- Réaction prépondérante quantitative et équilibre de contrôle

B. Solution contenant un seul couple

*Acide ou base forte :

[Fosset PCSI p 743](#)

*Acide ou base faible :

→ Coefficient de dissociation et loi de dilution d'Ostwald

Exemple : acide éthanoïque [Fosset PCSI p745](#)

C. Solution de mélange

[Fosset PCSI p750](#) + exercices

Ouverture : Solution tampon (application pH du sang), Titration acido-basique

Équilibre de complexation

Niveau : L1

Prérequis : Equilibre acide-base, oxydoréduction (L1), Loi d'action des masses, méthode de la réaction prépondérante, diagramme accepteur/donneur, diagramme de prédominance, relation de Nernst.

Introduction

Complexe : Édifice polyatomique constitué par un ion ou atome central autour duquel sont coordonnés des groupes d'atomes appelés ligands

Exemple : Fosset p848

I. Description de la formation des complexes

A. Équilibre de complexation

Fosset PCSI p849 couple $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

→ Un cation métallique M qui réagit avec un ligand L. Équation d'équilibre de complexation.

→ Constante de formation β , loi d'action des masses

→ Équilibre de dissociation, K_d , Exemple concentration à l'équilibre Fosset p848

→ Constante de formation globale β , lien avec les K_f

→ Analogie avec les réactions acide-base. $L \leftrightarrow H^+$

B. Couple donneur/accepteur pour les complexes

→ $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ couple donneur/accepteur de ligand, SCN^- particule échangée

→ Définition pL

→ Diagramme de prédominance. Fosset PCSI p849

→ Compétition de deux ligands pour un même cation

→ Application : Ca et Mg EDTA Fosset PCSI p845, Méthode réaction prépondérante

C. Formation de complexes successifs

→ Équilibre de dissociation, constante de dissociation successive K_{di}

→ $pK_{di} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$

→ Cas de diagramme disjoint Fosset PCSI p880

II. Propriétés des complexes

A. Modification des propriétés d'oxydo-réduction

Exemple : Abaissement ou élévation du potentiel de Nernst par complexation Fe(II) en présence de CN

B. Modification des propriétés acido-basiques

Fosset PCSI p830 sur le Fe, ou 833 sur l'acide borique

Ouverture : Titrage complexométrique

Oxydoréduction en solution aqueuse

Niveau : L1

Prérequis : oxydoréduction (1eS), Constante d'équilibre et évolution d'un système chimique (L1), méthode de la réaction prépondérante, Réaction acide-base, complexe, précipitation (L1)

Introduction

Réaction d'oxydo-réduction : transfert d'électron entre deux espèces chimiques

I. Transfert électronique

A. Couple redox

- Définition réducteur, oxydant [Schott p512](#)
- *Couple d'oxydo-réduction* : couple accepteur donneur d'électron
- Demi-équation, méthode d'écriture [Fosset PCSI p936](#), [Schott p512](#)
- Potentiel standard, diagramme de prédominance

B. Nombre d'oxydation

- *Nombre d'oxydation* : charge qu'aurait un atome si ses liaisons hétéronucléaires étaient rompues et les électrons de ces liaisons assignés à l'atome le plus électronégatif.
- Exemples : [Fosset PCSI p939](#) [Schott p513](#)

C. Réaction d'oxydo-réduction

- Réaction entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre
- Equilibrage : [Fosset p936, 942](#)
- Exemples : [Fosset PCSI p937,943](#)

Transition : ici transfert d'électron direct, existe transfert indirect → pile

II. Piles électrochimiques

A. Structure d'une pile

- Définition pile [Schott p517](#), [Fosset PCSI p945](#)
- Demi-pile: électrode, anode, cathode, polarité
- Exemple Pile Daniell, schéma, réaction de fonctionnement, pont salin [Schott](#), [Fosset p946](#)

B. Potentiel d'électrode

- Définition, ESH, [Schott p519](#), [Fosset PCSI p948](#)
- Loi de Nernst,
- Détermination expérimentale [Schott p522](#)
- Fem, exemple Pile Daniell

II. Prévion du sens de réaction

A. Utilisation des diagrammes de prédominance

[Fosset PCSI p960](#)

- Analogie avec l'acide-base
- Dismutation, médiadmutation exemple Cu(I)

B. Constante d'équilibre et évolution du système

- Echelle des potentiels standards [Fosset PCSI p962](#), [Schott p524](#)
- Calcul de K° [Fosset PCSI p965](#)

C. Facteurs influençant les réactions d'oxydo-réduction

Ouverture : Titrage

Équilibre de solubilité

Niveau : L1

Prérequis : Solvatation (L1), Constante d'équilibre et évolution d'un système chimique (L1), réaction acido-basique (L1), équilibre de complexation (L1), Notion de pH, pL (L1), Méthode de la réaction prépondérante (L1)

Introduction

Utiliser au labo comme titrage, purification, en industrie : extraction et purification

Précipitation : sédimentation d'un solide, appelé précipité, dans une solution liquide s'il est présent en trop grande quantité.

I. Équilibre hétérogène en solution aqueuse

A. Produit de solubilité

Espèces peu solubles en phase aqueuse sont présentes sous deux formes : solvatée ou de précipité.

Ex : Moléculaire et ionique : [Schott p431](#)

→ Définition produit de solubilité, activité/concentration, activité du solide seul dans sa phase.

! Le solide doit être présent

B. Condition de précipitation

→ Critère d'apparition et d'existence du précipité : comparaison Q_r et K_s . [Schott p432](#)

→ $Q_r < K_s$: tend à former espèces solvatées

→ $Q_r > K_s$: solution saturée

→ Diagramme d'existence pour les solides ioniques, échelle des pKs exemple AgI [Fosset PCSI p874](#), AgCl [Schott p433, 461](#)

C. Solubilité

Solubilité : : quantité maximale d'un composé que l'on peut dissoudre sous toutes ses formes dans 1 L d'eau à une température donnée.

→ Solution saturée, C espèces dissoutes=solubilité du solide

→ Exemple : Solubilité de PbSO₄ et PbI [Fosset p876](#)

II. Facteurs influençant la solubilité

[Schott p433](#), [Fosset PCSI p878](#)

A. Influence de la température

→ Augmentation de la solubilité avec T pour les solides, diminution pour les gaz

→ Exemple : [Actualité chimique p33](#) Solubilité de l'acide benzoïque

→ Application à la recristallisation

B. Effet d'ion commun

→ Exemple : AgCl dans solution de KCl [Fosset PCSI p 878](#)

C. Influence de la complexation

→ Exemple : solubilité de AgCl en milieu ammoniacal [Fosset PCSI p 880](#)

→ Application : préparation du réactif de Tollens [Fosset PCSI p879](#)

D. Influence du pH

→ Si le précipité a des propriétés acido-basiques, sa solubilité dépend du pH

→ Exemple : solubilité des carbonates [Fosset PCSI p 884](#)

→ Application : précipitation sélective, extraction de l'alumine [Fosset PCSI p887](#)

Ouverture : Titrage par précipitation [Fosset/Schott](#)