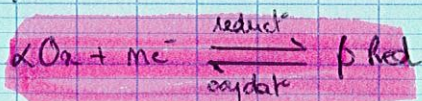


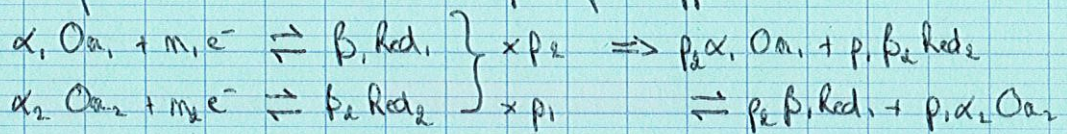
Solution aqueuse

Oxydants et réducteurs

- Un **oxydant** (resp. **réducteur**) est une espèce capable de **capturer un/des électrons** (resp. **céder**). Cette def. induit la notion de couple Ox/Red conjugué lié par une demi-équation redox :



Une **oxydation** (resp. **réduct^o**) est une **perte** (resp. **gain**) d'**électrons**. Les e^- n'ayant pas d'existence en solut^o, ils sont échangés entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre, on aboutit alors à une réaction d'oxydoréduction obtenue par combinaison des demi-équations redox de manière à ne plus faire apparaître d' e^- .



Une **dismutat^o** est la réaction d'un **ampholyte redox sur lui-même**. Cu^+ est un ampholyte redox (oxydant dans le couple Cu^+/Cu , réducteur dans le couple Cu^{2+}/Cu^+)
la **react^o de dismutat^o** est $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$

↳ la **react^o inverse** est appelée **mediementat^o ou redodismutat^o**

- Le **nombre d'oxydat^o** ou degré d'oxydat^o décrit l'état d'oxydat^o d'une espèce chimique ; il caractérise l'état électronique de l'espèce par rapport à l'état neutre. On s'intéresse généralement à l'état d'oxydat^o des éléments d'une espèce chimique (molécule, ion ou radical), ainsi le n.o. du sodium dans Na est nul mais il vaut +I dans l'ion Na^+ .

Dans le cas des espèces polyatomiques, le n.o. indique le nbre d' e^- que chaque atome aurait donné ou reçu par rapport à l'état neutre si les liaisons dans lesquelles ces atomes et impliqués étaient purement ioniques. Il est donc important de pouvoir comparer l'électronégativité de 2 éléments : $X(\text{alcalins, métaux}) < X(H) < X(C) < X(S) < X(N) < X(O) < X(H) < X(F)$

Il n'y a pas de règles générales mais :

- L'atome constitutif d'un **corps simple** ($H_2, O_3, O_2, N_2, \dots$) possède un **m.o. nul**
- Le m.o. du fluor vaut **tjs -I**
- Dans un composé, un alcalin (Li, Na, \dots) possède généralement un m.o. égal à **+I**, car il est généralement lié à un élément plus électronég. que lui
- Composé, un alcalino-terreux (Ca, Mg, Ba, \dots) possède souvent un m.o. de **+II**, car il est généralement lié à un élément plus χ que lui.
- L'hydrogène possède souvent un m.o. de **+I** sauf s'il s'agit d'un hydruure (NaH, LiH) dans ce cas **m.o. = -I**
- L'oxygène a le plus souvent **m.o. = -II**. Il est généralement lié à des atomes moins χ que lui. Exception: $O-O$ (peroxyde) car les 2 oxygènes se partagent les $2e^- \rightarrow$ m.o. = **-I**

⚠ La somme des m.o. doit être égale à la charge du composé

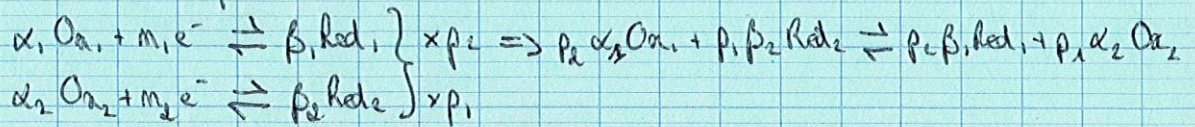
À chaque **demi-équation redox**, on associe une grandeur therm. E appelée **potentiel redox** dont l'express^o est donnée par la **formule de Nernst** :

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$$
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right) \underset{298K}{\approx} E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right)$$

E^0 potentiel standard du couple redox

↳ l'électrode standard à hydrogène (ESH) est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solut^o acide dont l'act^{iv}ité des ions H^+ (s. comptant comme s'ils étaient infiniment dilués) est égale à 1 et dans laquelle on fait passer un courant de dihydrogène gazeux sous la press^o de 1 bar. Le potentiel redox d'une telle électrode est par convention nul. Cette électrode n'est pas réalisable pratiquement et ne sert que de ref. thermodynamique. En pratique on utilise des électrodes de ref. (dites secondaires) comme l'électrode au calomel saturée.

• Soit la react° d'oxydoreduct° suivante :



L'équilibre se produit pour l'égalité des potentiels redox associés à chaque couple. Cette condit° est équivalente à traduire l'égalité entre quotient réactionnel et cste d'éq.

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{m_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1}} \right) = E_2^0 + \frac{0,06}{m_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2}} \right) \quad (298 \text{ K})$$

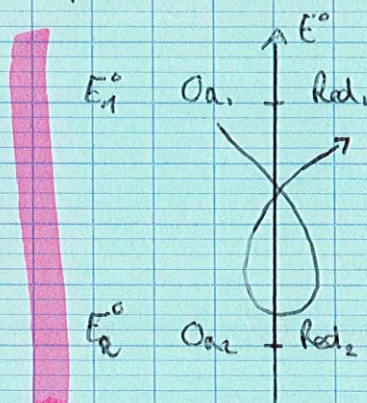
$$\Rightarrow E_1^0 + \frac{0,06}{m_1 p_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1 p_2}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1 p_2}} \right) = E_2^0 + \frac{0,06}{m_2 p_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2 p_1}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2 p_1}} \right)$$

en posant $m = p_1 m_2 = p_2 m_1$

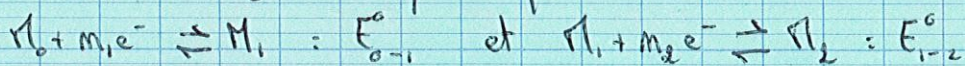
$$\Rightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{m} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1 p_2} a(\text{Red}_2)^{\beta_2 p_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1 p_2} a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2 p_1}} \right)$$

$$\Rightarrow K^0 = 10^{\frac{m}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)} \quad \text{avec } m = p_1 m_2 = p_2 m_1$$

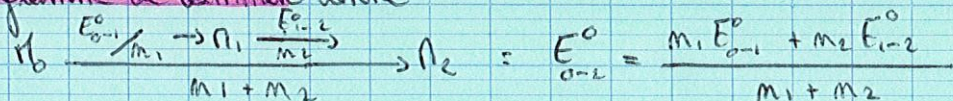
On peut donc prévoir que si $E_1^0 > E_2^0$ la react° est favorisée ($K^0 > 1$) dans le sens direct (cible du V). En pratique, on peut approximer une react° quantitative par un écart de potentiel standard $> 0,24/m \text{ V}$. Dans ce cas $K^0 > 10^4$



• Soit Π_0 , Π_1 et Π_2 trois degrés d'oxydat° d'un m^{me} élément Π , tel que :



Un diagramme de Latimer donne



En effet $m_1 E = m_1 E_{\sigma-1}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log \left(\frac{a(N_0)}{a(N_1)} \right)$

$$m_2 E = m_2 E_{\sigma-2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log \left(\frac{a(N_1)}{a(N_2)} \right)$$

donc la somme vaut

$$(m_1 + m_2) E = m_1 E_{\sigma-1}^{\circ} + m_2 E_{\sigma-2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log \left(\frac{a(N_0)}{a(N_2)} \right)$$

or pour le couple N_0/N_2 on a

$$(m_1 + m_2) E = (m_1 + m_2) E_{\sigma-2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log \left(\frac{a(N_0)}{a(N_2)} \right)$$

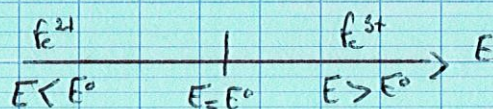
Diagrammes de prédominance ou d'existence (rédox)

- Soit le diagramme de prédominance du fer en tenant compte des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} ($E^{\circ} = 0,77V$).

↳ Dans ce cas l'oxydant Fe^{3+} et le réducteur Fe^{2+} ont la même stoechiométrie

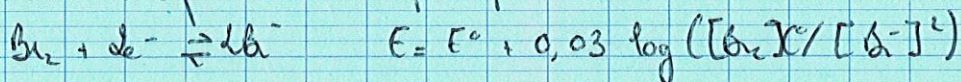
la formule de Nernst donne $E = E^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$

Si Fe^{3+} prédomine devant $Fe^{2+} \rightarrow [Fe^{3+}] > [Fe^{2+}] \rightarrow E > E^{\circ}$

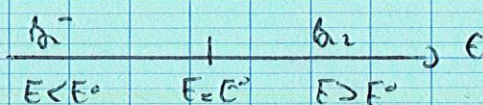


• Pour le brome Br_2/Br^{-} ($E^{\circ} = 1,07V$) pour une concentration $c_1 = 10^{-6} mol.l^{-1}$

- si la concentration au frontière de chaque espèce dissoute est $= c_1$



$$\rightarrow E = E^{\circ} + 0,03 \log \left(1/c_1 \right) = 1,13V$$



• Pour le cobalt en tenant compte des espèces Co , Co^{2+} et Co^{3+}

$$(E_i^0 (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 0,28\text{V} \text{ et } E_i^0 (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = -1,98\text{V})$$

Dans le cas du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, il s'agit d'une **frontière de médian** pour laquelle $[\text{Co}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}] = c_r$

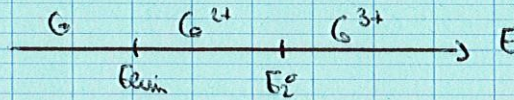
$$\text{On a } E = E_i^0 + 0,06 \log ([\text{Co}^{3+}] / [\text{Co}^{2+}]) = E_i^0$$

Dans le cas du couple Co^{2+}/Co , il s'agit d'une **frontière d'existence**, en présence du métal on a $[\text{Co}^{2+}] < c_r$ et $\text{Co}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}$

$$E = E_i^0 + 0,06 \log ([\text{Co}^{2+}] / c^0) < E_i^0 + 0,06 \log (c_r / c^0) = E_{\text{lim}}$$

À la frontière d'existence, il n'y a plus de métal, le cobalt est en forme dissoute, on suppose $[\text{Co}^{2+}] = c_r$ en négligeant Co^{3+}

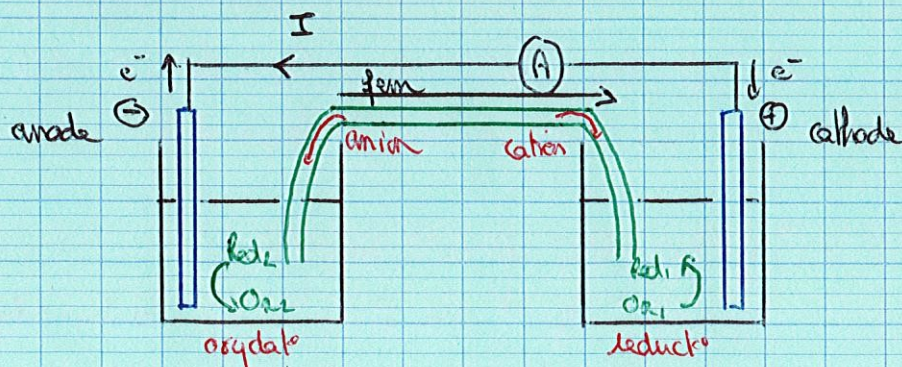
$$\text{Donc à la frontière } E = E_i^0 + 0,06 \log (c_r / c^0) = E_{\text{lim}}$$



Pile et électrode

Une cellule électrochimique est l'associé de 2 demi-piles. L'électrode où se déroule une oxydation est l'anode, celle où se déroule une réduction, la cathode. Dans le cas où la réaction est thermodynamiquement spontanée, la cellule fonctionne en pile et la réaction de décharge de la pile est celle prévue par le signe du Δ . On adopte une convention générale, l'anode est la borne négative, la cathode la borne positive : Le Δ_{pile} (tension à vide) est :

$$\Delta_{\text{pile}} = E_c - E_a = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

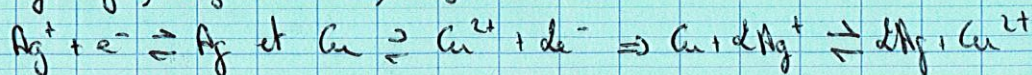
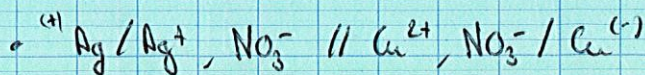
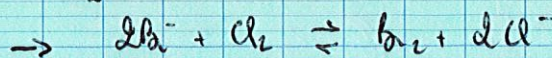
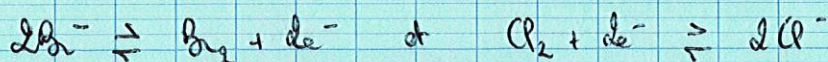
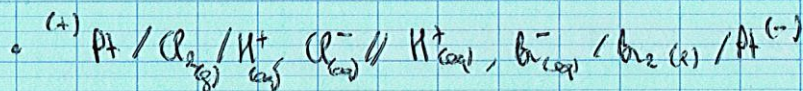
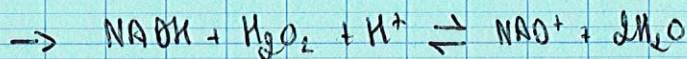
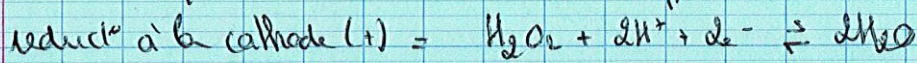
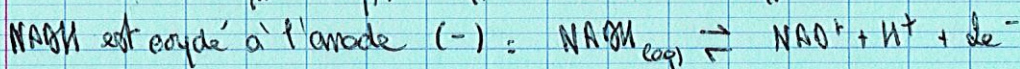
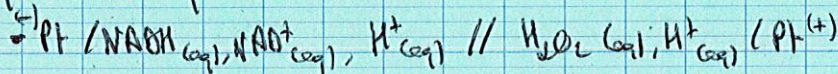


Les 2 demi rx. redox se produisent chacune dans un compartiment (dans le sens précis par le thermo), la jonct° électrique se faisant via le circuit élect. entre les électrodes (conduct° électronique) et via un pont salin, électrolyte gélifié (conduction ionique) entre les 2 solut° électrolytiques. Le pont salin évite le contact direct entre les espèces et donc une react° redox directe sans que les e^- ne transitent dans le circuit externe.

• Les 3 types d'électrodes

- 1^{er} espèce : constituée d'un métal (e_x : Ag) en contact avec une solut° contenant un de ses ions (e_r : Ag^+)
- 2^e espèce : constituée d'un métal en contact avec un sel peu soluble d'un de ses ions métalliques et une solut° contenant l'anion du sel
 la e_x électrode au cadmate (syst. Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻) et l'électrode au chlorure d'argent (syst. Ag/AgCl/Cl⁻)
- 3^e espèce : constituée d'un métal inerte (platine ou C) en contact avec une solut° contenant des ions d'un couple redox susceptibles d'échanger des e^- (e_x = solut° de Fe^{2+} , Fe^{3+}).

• Equat° chimique des cellules

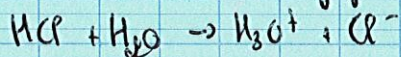


- ⚠ Le symbole / indique l'interface entre phases.
 // signifie que le potentiel de jonct^o est négligeable.

Acides et bases

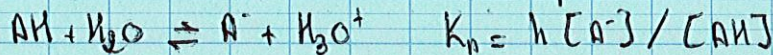
• Un **acide** (resp. une **base**) est une espèce susceptible de céder (resp. capter) un proton H^+ (sous forme H_3O^+ pour l'eau). Cette def. induit le mot^e de couple acide base.

↳ - Un acide fort dans l'eau (acide chlorhydrique HCl , acide nitrique HNO_3 , acide phosphorique H_3PO_4 , acide sulfurique H_2SO_4) n'a sa react^o d'hydrolyse est totale, sa base conjuguée est alors indifférente dans l'eau:



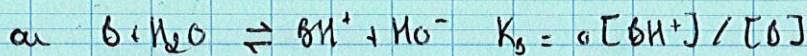
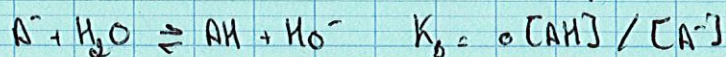
- Un acide AH est faible (acide acétique CH_3CO_2H dans le couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$) n'a sa react^o d'hydrolyse est partielle. Sa base conjuguée A^- est une base faible dans l'eau.

↳ Le cste d'acidité K_A est le cste d'éq. de la react^o d'hydrolyse de l'acide:

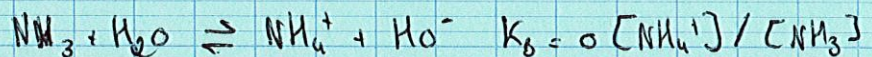


Plus $pK_A = -\log(K_A)$ est petit plus l'acide est fort (et sa base conjuguée faible)

↳ Le cste de basicité K_B est le cste de la react^o de protonat^o de la base



comme pour l'ammoniac



Plus $pK_B = -\log(K_B)$ est petit plus la base est forte (et acide conjugué faible)

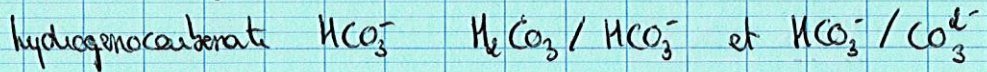
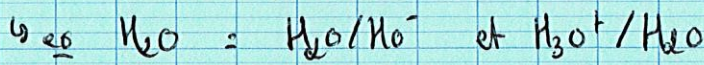
On a

$$pK_A + pK_B = pK_E$$

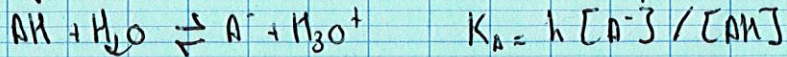
↳ dans l'eau les acides forts $pK_A = 0$

bases fortes $pK_B = 14$

Ampholyte = espèce jouant le rôle d'acide dans un couple et de base dans un autre

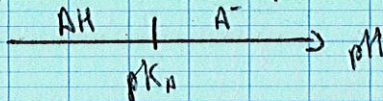


Le K_a d'un couple AH/A^- est la cste de la react° d'hydrolyse de l'acide



$$\rightarrow pH = -\log(h) = pK_a + \log([A^-]/[AH])$$

La forme acide prédomine ou la forme basique $[AH] > [A^-]$ si $pH < pK_a$



Une espèce est majoritaire devant une autre si leurs concentrat° sont dans un rapport 10

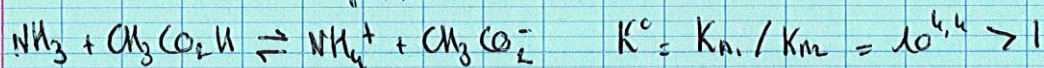
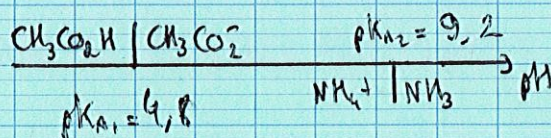
↳ AH négligeable devant A^- si $10[AH] < [A^-] \Rightarrow pH > pK_a + 1$

AH majoritaire " A^- si $[AH] > 10[A^-] \Rightarrow pH < pK_a - 1$

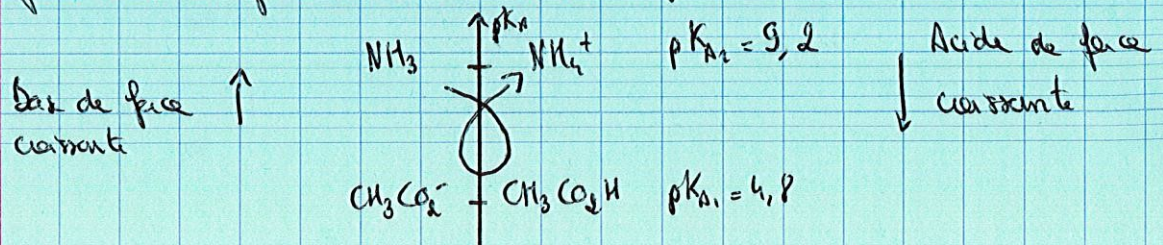
Dans la gamme de $pH \in [pK_a - 1, pK_a + 1]$, les 2 espèces acide base conjuguées st en proport° comparables.

⚠ pas confondre prédominance d'une espèce et le fait qu'elle soit majoritaire devant d'autres

2 espèces qui appartiennent à des domaines de prédominance disjointes réagissent selon une react° thermodynamiquement favorisée ($K^o > 1$)



En plaçant les espèces acide-basiques sur un axe de pK_a on prévoit une react° favorisée si les espèces st dans le sens du γ



Une solut° tampon est une solut° dont le pH varie peu peu ajout modéré d'acide (fort), de base (fort) ou par dilut°. Elle est constituée d'un mélange acide faible, base faible conjugués en proportions voisines ($\text{pH} \approx \text{pK}_a$).

React° de complexat°

Un complexe ML_n est une entité constituée d'un métal central M (cationique ou neutre) entouré de ligands L (espèces neutres ou anioniques). L'interact° M-L est de type acide base de Lewis.

Les ligands ne peuvent former qu'une seule liaison avec le centre métallique et dit ligands monodentates. Mais il est possible qu'un ligand possédant plusieurs doublets électroniques non liants puisse former plusieurs liaisons (ligand polydenté ou polydenté ou polydentate ou encore multidentate).

La coordination, nbre de liaisons formées entre M et les ligands, varie usuellement de 1 à 6. Dans un complexe ML_n , la coordination est égale à n si tous les ligands sont monodentates.

Nomenclature

- **Ligand** : le nom des ligands ioniques finit par "o" (X^- halogène, CN^- cyano, HO^- hydroxo, SO_4^{2-} sulfate ...). Le nom des ligands moléculaires est inchangé sauf H_2O aqua et NH_3 ammine.

- **Préfixe numérateur** : di, tri, tétra, penta, hexa

- **Métal** : le nom du métal est indiqué à la fin avec, entre parenthèses, son nbre d'oxydat°

- **Nature ionique ou neutre du complexe**

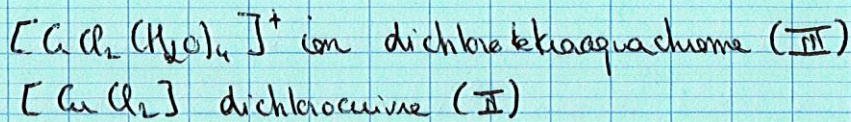
↳ **anion** : ion + préfixe num + nom des ligands + nom métal + "ate" + nbre d'oxydat°

↳ **cation** : ion + préfixe num + nom des ligands + nom métal + nbre oxy.

↳ **neutre** : préfixe num + nom des ligands + nom métal + nbre oxy.

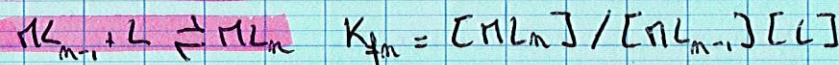
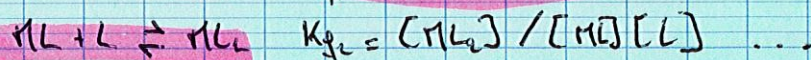
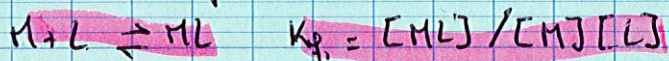
ex = $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion diammine argent (I)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyanoférate (II)



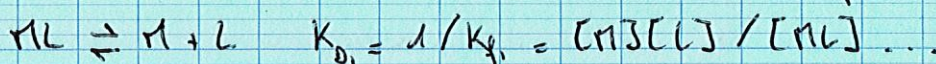
• Pour un complexe ML_n , la cste globale de format° est associée à la transformat° : $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ $\beta_n = [ML_n] / [M][L]^n$

Les cstes successives de format° st associées aux transfo

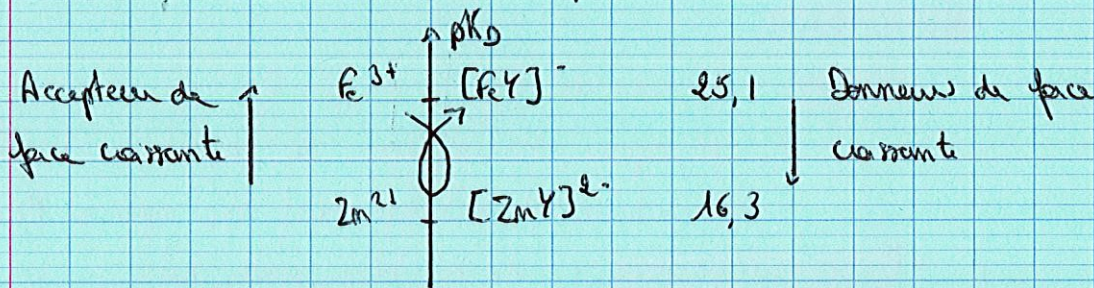


Ces grandeurs st liées par $\beta_n = \prod_1^n K_{fi}$ et $K_{fn} = \beta_n / \beta_{n-1}$

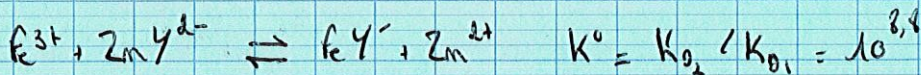
Les cste successives de dissociat° st les inverses des cstes successives de format°



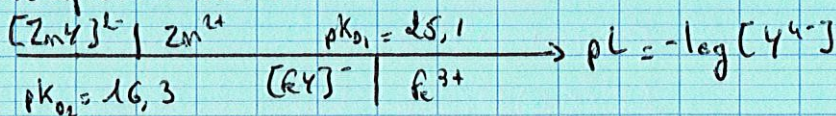
L'échelle des pK_d permet de prévoir les react° d'échange de ligand L pour un m[^] métal M en utilisant la règle du γ.



ion métallique accepteur du ligand Y^{4-} complexe donneur du ligand Y^{4-}



→ La react° est quantitative = Fe^{3+} et ZnY^{2-} ont des domaines de prédominance disjointes (les pH aux frontières correspondent aux pK_d pour l'égalité des concentrat° en espèces dissociées) :



lg: Les complexes et des entités plus stables que leurs ions constitutifs, les cotes de formation et supérieures à l'unité alors que les cotes de dissociation et inférieures à l'unité

Reactions de précipitation

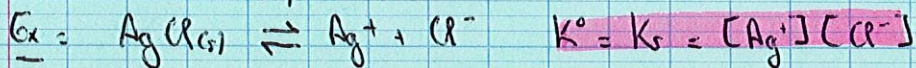
La solubilité d'une espèce solide en liquide pure ou soluté aqueux est la quantité de matière de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de soluté.

La solubilité s'exprime en mol.L⁻¹

Les solides ioniques (précipité) se dissolvent en donnant leurs ions constitutifs ($\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$), les espèces moléculaires se dissolvent en donnant une espèce moléculaire hydratée ($\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq})$).

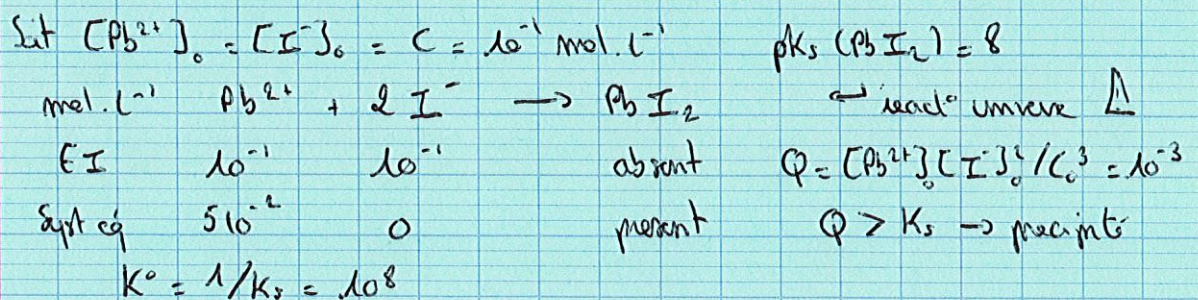
Le produit de solubilité K_s est le cote d'éq de la réaction de dissolution d'un précipité en ses ions constitutifs.

↳ un précipité se forme si $Q > K_s$, les concentrations diminuent alors pour atteindre l'éq: $Q = K_s$



On parle de prédominance qd on compare des qités d'espèces parentes dans une même phase.

Le précipité est un solide pur, seul dans sa phase, soit il existe ($Q = K_s$) et on a une soluté saturée, soit il n'existe pas ($Q < K_s$) on parle de domaine de prédominance.



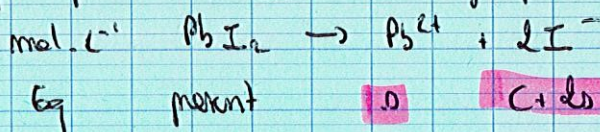
La réaction inverse de dissolution $\rightarrow [\text{I}^-] = (C^3 K_s / [\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

lg: si $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow Q = 4 \cdot 10^{-10} < K_s = 10^{-8} \rightarrow$ pas de précipité les concentrations en ions restent identiques à celle introduites.

Dans l'eau pure, la react° de dissolut° du sel
 mol. l^{-1} $\text{PbI}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$
 Eq. précipité s $2s$

$$K_s = s(2s)^2 = 4s^3 \rightarrow \text{solubilité } s = (K_s/4)^{1/3}$$

Dans une solut° où $[\text{I}^-] = C$, la RP est la react° de dissolut° du sel, mais
 il ne faut pas oublier les iodures déjà précipités



hyp. = s négligeable devant $C \rightarrow K_s = s(C + 2s)^2 \approx sC^2$

$$s = K_s / C^2 \quad \text{hyp. vraie si } s \ll C$$

La solubilité est influencée par l'effet d'ion commun, le pH, par les react° de complexat° en compétition, par la compét° avec d'autres métaux...