المدرسة العليا للتكنولوجيا -أكادير
ⵜⵉⵍⵉⵎⵜ ⵜⴰⵏⴰⵎⵓⵔⵜ ⵏ ⵜⵉⴽⵏⵓⵍⵓⵊⵉⵜ - ⴰⴳⴰⴷⵉⵔ
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE TECHNOLOGIE - AGADIR

Cours de chimie en solution : Partie II

REACTIONS OXYDOREDUCTION

SOLUBILITE ET REACTIONS DE PRECIPITATIONS

1 année GBI

ESTA

2019-2020

Pr. M^me Rabha AISSA

RÉACTIONS OXYDORÉDUCTION

I- Définitions :

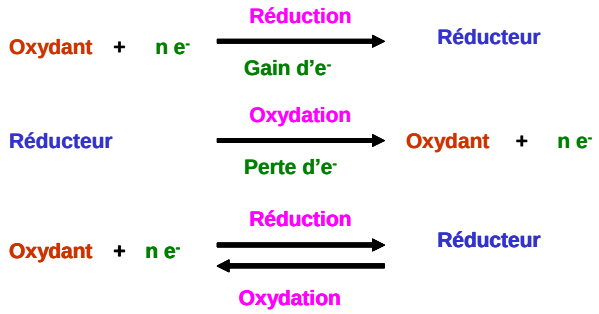
Historiquement, l'oxydation est la fixation d'oxygène par les éléments pour donner des oxydes et la réduction le processus inverse de perte d'oxygène. Ces concepts ont été depuis généralisés et on considère que l'oxydation correspond à **la perte d'électrons** par un corps et la réduction au processus inverse de **fixation d'électrons.**

- Un corps qui perd des électrons est donc oxydé.
- Un corps qui gagne des électrons est au contraire réduit.

Dans les réactions d'oxydoréduction, les électrons sont transférés d'un corps à un autre.

- Le corps qui libère des électrons (et les perd donc) est oxydé et est nommé le réducteur de la réaction.
- Le corps qui capte les électrons est réduit et est nommé l'oxydant de la réaction.

Au cours de la réaction : l'oxydant est réduit et le réducteur est oxydé.



II- Étage d'oxydation (ou nombre d'oxydation)

II-1- Définition :

L'étage d'oxydation (E.O.) d'un atome est la charge formelle que porte cet atome, lorsque, dans chaque liaison où il intervient, on attribue une charge négative à l'atome le plus électronégatif et une charge positive à l'autre.

L'E.O. s'exprime par un nombre entier positif ou négatif.

Exemple : Les étages d'oxydation du l'azote (N) et de l'hydrogéne (H) dans l'ammoniac (NH_3) sont -3 pour N et +1 pour l'H.

II-2- Calcul du nombre d'oxydation

Il est important da savoir calculer l'étage d'oxydation des atomes, car nous en aurons besoin pour déterminer le nombre d'électrons transférés lors d'une réaction d'oxydoréduction.

1) La première chose à retenir est que la somme algébrique des étages d'oxydation des éléments constitutifs d'une molécule (ou d'ion) est égale à la charge électrique nette. Cela veut dire que si la molécule est neutre, la somme des E.O est égale à zéro, s'il s'agit d'un ion, la somme est égale à la charge de l'ion.

$$\sum_i (E.O.)_i = \textbf{charge nette}$$

Exemple Σ(E.O.) de H_2SO_4 = **0**

Σ(E.O.) de SO_4^{2-} = **-2**

2) La deuxième chose à retenir est l'E.O. de certains éléments:

Les métaux	E.O. = +1	Famille Ia: Li, Na, K, Ag
	E.O. = +2	Famille IIa: Be, Mg, Ca, Ba, Zn
	E.O. = +3	Famille IIIa: B, Al
L'hydrogène	E.O. = -1	Dans un hydrure (H^+). Ex: NaH
	E.O. = 0	Exclusivement dans la molécule H_2
	E.O. = +1	À part ces deux cas ci-dessus, l'hydrogéne est toujours à l'étage +1
L'oxygène	E.O. = -2	Presque toujours
	E.O. = -1	Dans péroxyde H_2O_2
	E.O. = 0	Exclusivement dans la molécule O_2 et O_3 (Ozone)
Le fluor	E.O. = -1	Presque toujours
	E.O. = 0	Exclusivement dans la molécule F_2

Exemples

- E.O. Du soufre dans la molécule Na_2SO_3?

$2\ E.O_{(Na)} + E.O_{(S)} + 3\ E.O_{(O)} = 0$

$2\ (+1) + E.O(S) + 3\ (-2) = 0$ ⟹ $E.O(S) = 0 - (2 - 6) = +4$

- E.O. Du soufre dans l'ion SO_4^{2-}?

$$E.O_{(S)} + 4\ E.O_{(O)} = -2$$

$E.O_{(S)} + 4\ (-2) = -2$ ⟹ $\textbf{E.O}_{\textbf{(S)}} = -2 - (-8) = +6$

II-3- Utilisation du nombre d'oxydation (n.o)

1. Reconnaître les réactions d'oxydo-réduction

Si, au cours d'une réaction, on n'observe aucune variation des n.o. des éléments, cette réaction n'est pas une réaction d'oxydo-réduction.
Exemples

- Réaction 1 : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$ (gaz)

  réactifs - dans les molécules symétriques H_2 et Cl_2 : n.o.(H)= 0; n.o.(Cl)= 0.
  produit - dans la molécule HCl, Cl est plus électronégatif que H; le *modèle ionique fictif* de la molécule est H^+Cl^- : n.o.(H)= +I et n.o.(Cl)= -I.

Au cours de la réaction, le n.o.(H) augmente de 0 à +I et le n.o.(Cl) diminue de 0 à -I : cette réaction *est une réaction d'oxydo-réduction*.

- Réaction 2 : $CaO + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

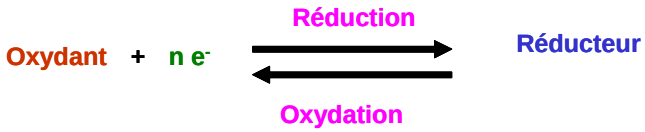
Extrait de l'échelle d'électronégativité des éléments (par ordre d'électronégativité décroissante) : O > Cl > H > Ca (voir échelle de Pauling).

réactifs - CaO est un composé ionique de modèle $Ca^{2+}O^{2-}$: n.o.(Ca)= +II et n.o.(O)= -II. Dans HCl (voir réaction 1) : n.o.(H) = +I et n.o.(Cl)= -I.
produits - $CaCl_2$ est un composé ionique de modèle $Ca^{2+}2Cl^-$: n.o.(Ca)= +II et n.o.(Cl)= -I; *modèle ionique fictif* de la molécule H_2O : $2\ H^+O^{2-}$: n.o.(H)= +I et n.o.(O)= -II.

Au cours de la réaction, aucune variation de n.o. n'est observée : cette réaction *n'est pas une réaction d'oxydo-réduction*.

III- Couple d'Oxydoréduction

On appelle couple d'oxydoréduction ou couple oxydoréducteur un couple de deux substances qui peuvent être transformées l'une dans l'autre par oxydation ou réduction.



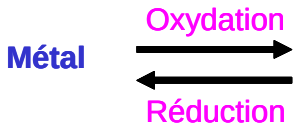
Les deux substances sont dites Espèces Conjuguées

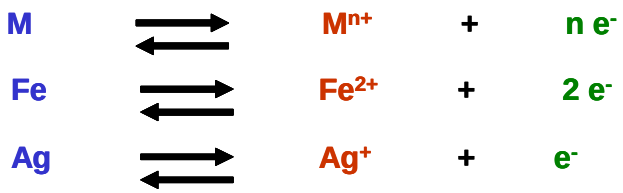
Le passage d'une forme à l'autre implique une variation du nombre d'électrons. Cette variation du nombre d'électrons peut être évidente quand des ions interviennent mais elle peut aussi ne pas l'être quand aucune des espèces du couple n'est chargée.
Des règles simples permettront d'identifier les couples d'oxydoréduction à coup sur.

Exemples

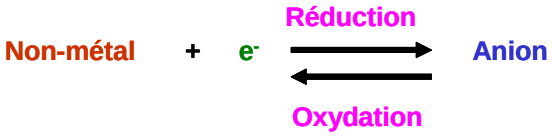
- Un métal et son cation forment un couple d'oxydoréduction puisque l'on passe du métal au cation par arrachement d'électrons (oxydation) et inversement du cation au métal par fixation d'électrons (réduction).

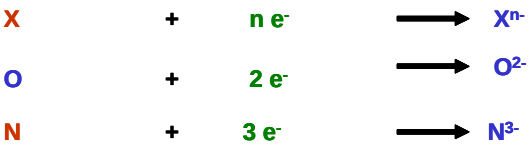
Métal = Réducteur Cation = Oxydant





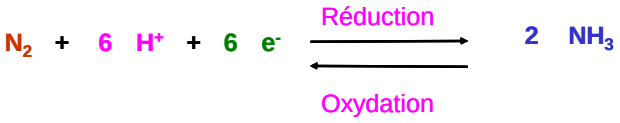
- Un non-métal et son anion forment un couple d'oxydoréduction puisque l'on passe du non-métal à l'anion par fixation d'électrons (réduction) et inversement de l'anion au non-métal par arrachement d'électrons (Oxydation).



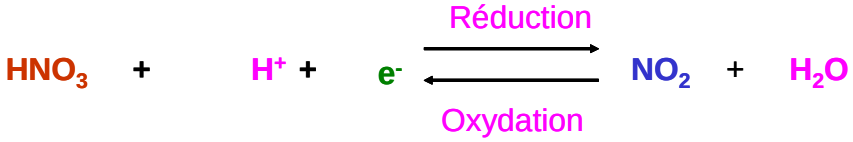


La plupart des couples d'oxydoréduction concernent des espèces non chargées et il n'est pas toujours évident de se rendre compte que le passage d'une espèce à l'autre implique une variation du nombre d'électron.

N_2 et NH_3 N_2 = Oxydant NH_3 = Réducteur



HNO_3 et NO_2 HNO_3 = Oxydant NO_2 = Réducteur



- *Pour un couple, le passage d'une forme à l'autre constitue une demi-réaction d'oxydoréduction.*
- *Une réaction d'oxydoréduction implique en effet deux couples oxydoréducteurs différents*

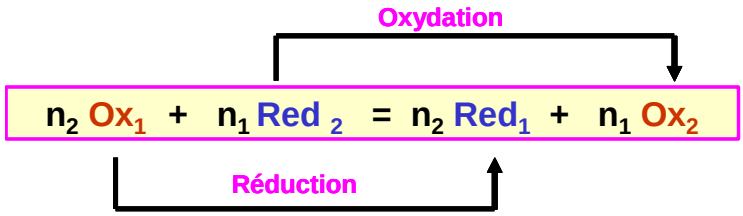
IV- Réactions d'Oxydoréduction entre deux couples

Au cours de la réaction d'oxydoréduction, le réducteur d'un des couples cède des électrons à l'oxydant de l'autre couple. Une réaction d'oxydoréduction est donc une réaction **d'échange d'électrons** entre **l'oxydant d'un couple** et **le réducteur d'un autre couple.** Les deux réactifs se transforment en leur espèce conjuguée.
Les électrons sont simplement **échangés** entre les réactifs. Ils ne sont ni crées, ni détruits. Le nombre d'électron cédé par le réducteur est obligatoirement strictement égal au nombre d'électron fixé par l'oxydant. Ils n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Couple 1 : Ox_1 / Red_1 **Couple 2** : Ox_2 / Red_2

Demi-réaction 1 : $Ox_1 + n_1\ e^- = Red_1$ **Demi-réaction 2** : $Ox_2 + n_2\ e^- = Red_2$

La réaction entre les couples est donc la somme des deux 1/2 réactions affectées de coefficients tels que le nombre d'électrons échangé soit le même.
En général on multiplie la réaction 1 par n_2 et la réaction 2 par n_1 ainsi le nombre d'électrons échangés est n1 * n2



Réaction d'oxydoréduction entre les couples 1 et 2

V- Equilibrage des réactions d'oxydoréduction

Comme toute réaction chimique une réaction d'oxydoréduction doit respecter les règles de conservation de la matière et des charges électriques...
On doit donc équilibrer l'équation bilan en y faisant figurer les coefficients stocheométriques adéquats. Cet équilibrage est plus complexe que pour les réactions ordinaires et il est souvent difficile de le faire directement.
Il existe des règles simples qu'il suffira de suivre strictement pour pouvoir équilibrer les réactions d'oxydoréduction sans risques d'erreurs.
On procède différemment selon que la réaction a lieu en milieu acide ou basique. Mais, Dans la grande majorité des cas on opère en milieu acide.

MARCHE A SUIVRE EN MILIEU ACIDE

On commence par équilibrer les deux demi-réactions d'oxydoréduction avant d'équilibrer la réaction elle-même.

Equilibrage des demi-réactions :

1) On équilibre en premier lieu les « atomes ordinaires » (autres que O et H) en introduisant des coefficients stœchiométriques.
2) On équilibre les atomes d'Oxygène en ajoutant des molécules d'eau du coté de la flèche ou il en manque.

3) On équilibre les atomes d'Hydrogène en ajoutant des ions Hydrogène H+ du coté de la flèche ou il en manque.

4) On équilibre les charges électriques en ajoutant des électrons (e-) du coté de la flèche ou il en manque.

MARCHE A SUIVRE EN MILIEU ACIDE

1) On équilibre d'abord la réaction comme si elle avait lieu en milieu acide en suivant les règles précédantes.
2) On élimine les ions H^+ en ajoutant des ions OH^- de chaque coté de la flèche.
3) On remplace les H^+ et OH^- situés du même coté par des molécules d'eau.
4) On simplifie éventuellement l'écriture en supprimant les H_2O du coté de la flèche ou ils sont le moins nombreux.

$$Ox + p\,H^+ + n\,e^- = Red + q\,H_2O \qquad \text{(si on suppose } p < q \text{)}$$
$$p\,OH^- \qquad\qquad p\,OH^-$$
$$p\,H_2O \qquad\qquad (q - p)\,H_2O$$

$$\boxed{Ox + n\,e^- = Red + p\,OH^- + (q - p)\,H_2O}$$

1/ 2 réaction équilibrée en milieu basique

Exemple : Couple MnO_4^- / Mn^{2+} en milieu basique

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$$
$$+ 8\,OH^- \qquad\qquad + 8\,OH^-$$
$$8\,H_2O$$
$$4\,H_2O$$

$$\boxed{MnO_4^- + 4\,H_2O + 5\,e^- = Mn^{2+} + 8\,OH^-}$$

VI- Prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction

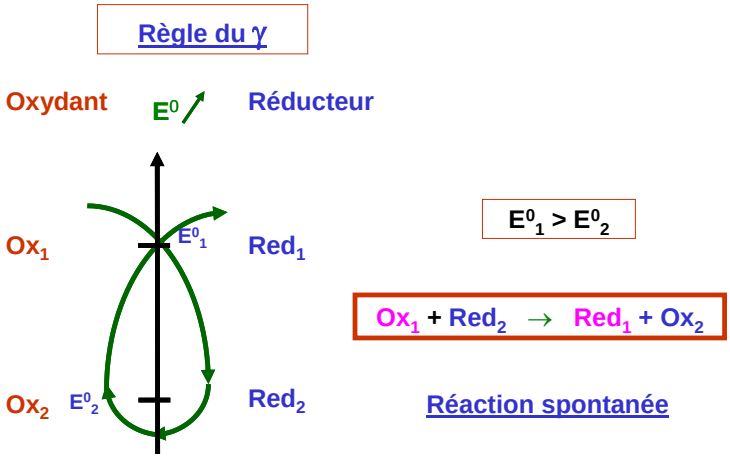
Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques. Elles sont caractérisées par une constante d'équilibre K_r.
La valeur de K_r permet de savoir quel est le sens privilégié de la réaction. Le sens pour lequel K_r est le plus élevé est le sens « normal » (ou spontané) de la réaction.
Dans bien des cas, la valeur de K_r est très élevée dans un sens ($K_r > 10^5$) et très petite dans l'autre ($K_r^{-1} < 10^{-5}$).
La réaction peut alors être considérée comme totale dans un sens et négligeable dans l'autre. Dans la pratique, on utilise une autre grandeur caractéristique des deux couples d'oxydoréduction concernés. Cette grandeur E_0 est appelée le **Potentiel Standard** ou le **Potentiel de Référence** du couple oxydoréducteur. Cette grandeur est une **tension électrique** et s'exprime donc en Volts (V).
Chaque couple possède ainsi son propre Potentiel de Référence et celui-ci est indiqué dans des tables.

- *Plus la valeur de ce Potentiel de Référence est élevée et plus le pouvoir oxydant du couple est élevé.*
- *Plus la valeur de ce Potentiel de Référence est faible et plus le pouvoir réducteur du couple est élevé.*
- *Une substance est d'autant plus oxydante que le potentiel de son couple est élevé*
- *Une substance est d'autant plus réductrice que le potentiel de son couple est faible.*

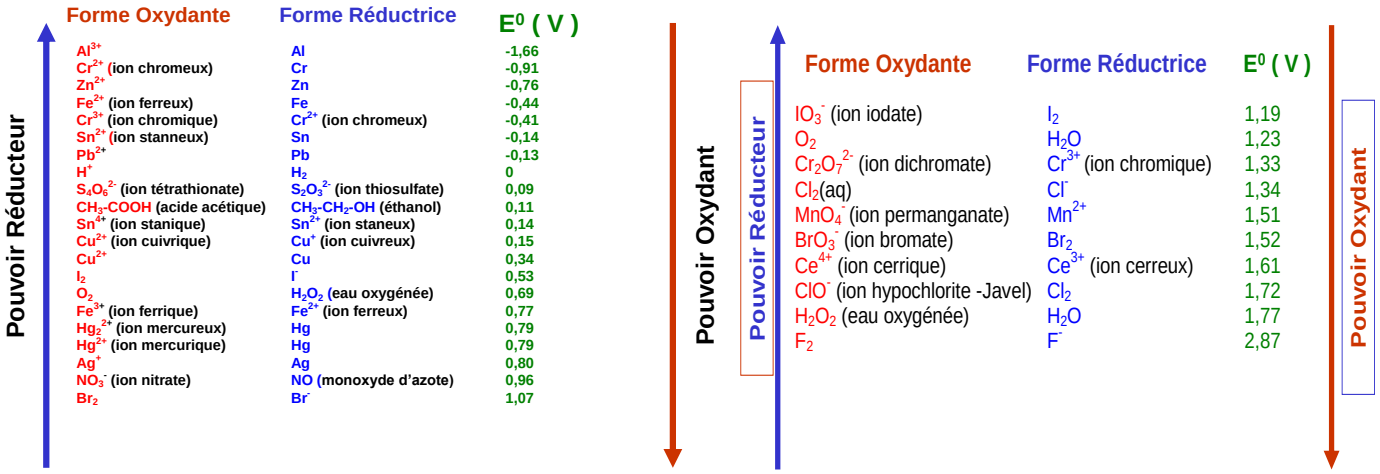
La réaction spontanée se produisant dans les conditions standards entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre **le meilleur oxydant** (de E_0 le plus élevé) et le **meilleurréducteur** (de E_0 le plus faible)

Conditions standards

On est dans les conditions standards quand les concentrations de toutes les espèces intervenant dans les couples concernés sont égales à 1 $mol.L^{-1}$. De plus la pression doit être égale à 1 atm.
La température peut être quelconque, mais les tables donnant les valeurs thermodynamiques à 25 °C (298 K), on se place en général à cette température.



Moyen mnémotechnique permettant la prévision de la réaction spontanée entre 2 couples dans les conditions standards



Quelques couples oxydoréductions et leur potentiel de référence

Exercice d'application

Prévoir la réaction qui se produit dans les conditions standards entre les deux couples suivants : $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} et ClO^- / Cl_2

1) Ecriture et équilibrage des deux 1/2 réactions

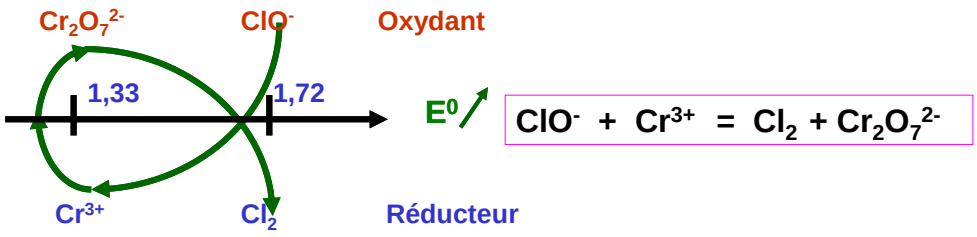
$$\underset{Ox_1}{Cr_2O_7^{2-}} + 14\,H^+ + 6\,e^- = 2\,\underset{Red_1}{Cr^{3+}} + 7\,H_2O$$

$$2\,\underset{Ox_2}{ClO^-} + 4\,H^+ + 2e^- = \underset{Red_2}{Cl_2} + 2\,H_2O$$

2) Recherche des E_0 dans les tables :

$Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}	E^0_1 = 1,33 v	ClO^- / Cl_2	E^0_2 = 1,72 v

2) Prévision de la réaction spontanée



3) Ecriture et équilibrage de la réaction

$$2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^-$$

$$3 * \{\ 2\ ClO^- + 4\ H^+ + 2\ e^- = Cl_2 + 2\ H_2O\ \}$$

$$2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O + 6\ ClO^- + 12\ H^+ = Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 3\ Cl_2 + 6\ H_2O$$

$$2\ Cr^{3+} + H_2O + 6\ ClO^- = Cr_2O_7^{2-} + 2\ H^+ + 3\ Cl_2$$

Quelques potentiels standard d'électrode à 25 °C (

Demi-réactions de réduction	$E°$ (V)
Solution acide	
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,866
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq)$	+2,01
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,763
$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,455
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,229
$2\,IO_3^-(aq) + 12\,H^+(aq) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	+1,20
$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1,065
$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0,956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,695
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0,535
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,340
$SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) + SO_2(g)$	+0,17
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$S(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,14
$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0,000
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,125
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,137
$Co^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Co(s)$	−0,277
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,440
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,763
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,676
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,713
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2,84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,040
Solution basique	
$O_3(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	+1,246
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	+0,890
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0,401
$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0,828

VII - Les piles électrochimiques

VII-1- Transfert d'électrons :

Le transfert des électrons se fait par deux méthodes différentes :

- Spontané et direct du réducteur vers l'oxydant si on mélange les espèces chimique.
- Spontané et indirect du réducteur vers l'oxydant en les reliant par un conducteur métallique Si on sépare les espèces chimiques. C'est le principe d'une pile

VII-2- Constitution d'une pile électrochimique :

a) Définition :

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

b) Description :

Une pile est composée de :

1) Deux compartiments séparés appelés demi-piles contenant chacun une électrode (matériau conducteur, en général des métaux ou du carbone) et une solution électrolytique

2) Un pont salin ou une paroi poreuse reliant les 2 demi-piles.

- Chaque demi-pile est composée des espèces d'un couple oxydant/réducteur. Souvent le couple est formé :
  Un ion métallique M^+ et du métal M. L'électrode est alors constituée du métal M.
  Dans certains cas, l'électrode est constituée d'un matériau conducteur inerte. L'oxydant et le réducteur du couple sont alors dans la solution.
- Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une simple feuille de papier imbibé d'une solution conductrice).

Les ions présents dans le pont salin (en général K^+ et Cl^- ou NO_3^-) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction. Leur rôle est de permettre **le passage du courant dans la pile et d'assurer la neutralité électrique des solutions.**

c) Exemple : Pile Daniell

On associe une demi-pile de couple Cu^{2+} /Cu et une demi-pile Zn^{2+} /Zn reliées par un pont salin.
Dans un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,1 $mol.L^{-1}$, trempe une lame de cuivre et dans un autre bécher contenant une solution de sulfate de zinc à 0,1 $mol.L^{-1}$, trempe une lame de zinc.

Dans la pile inventée par M. Daniell, le pont salin est remplacé par une paroi poreuse.

VII-3- Fonctionnement de la pile :

a) Etude expérimentale :

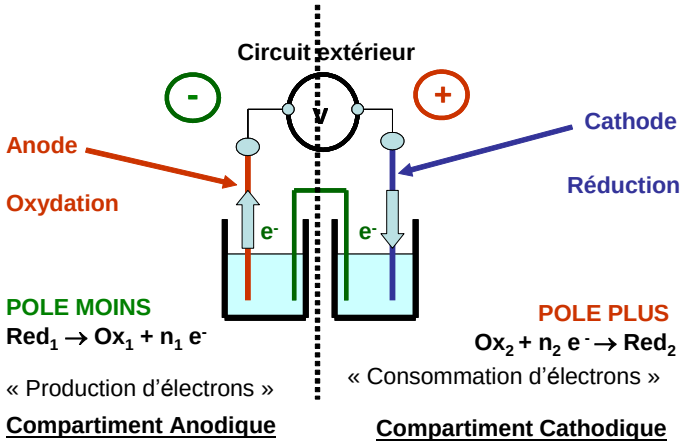
Si on relie les électrodes de la pile par un circuit comprenant en série, une résistance R et un ampèremètre, celui-ci indique le passage d'un courant, la pile débite. **C'est un générateur**. On

peut ainsi connaître le sens du courant et déterminer la polarité de la pile, pôle plus : Cathode (+) et pôle moins : Anode (-) pour chaque électrode.

b) Mouvement des porteurs de charges :

Les porteurs de charges sont des entités qui en se déplaçant, assurent le passage du courant. Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont de deux sortes :

- ❖ Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et les conducteurs de la borne – (anode) vers la borne + (cathode).
- ❖ Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin permet aux solutions de rester électriquement neutres.
- ❖ Dans la demi-pile où se forment des cations (électrode négative) le pont salin apporte des anions et dans la demi-pile où les cations sont consommés (électrode positive) le pont salin apporte des cations.



La pile est bien un circuit fermé, condition indispensable pour le passage du courant.

c) Les réactions de chaque demi-pile et de la pile :

- **Pile Daniell :**

L'électrode de zinc est le pôle -, elle donne des électrons e- au circuit :
$Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$: **Il y a oxydation de Zn en Zn^{2+}.**

L'électrode de cuivre est le pôle +, elle capte les électrons cédés :
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}$ **: Il y a réduction de Cu^{2+} en Cu**.

Le Bilan global : $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

- **Généralisation : couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2**

A la borne -, il y a oxydation du réducteur 1 : $a\ Red_1 = b\ Ox_1 + n_1\ e^-$
A la borne +, il y a réduction de l'oxydant 2 : $c\ Ox_2 + n_2\ e^- = d\ Red_2$
Bilan : $(a\ Red_1 = b\ Ox_1 + n_1 e^-) \times n_2$

$$\frac{(\ c\ Ox_2 + n_2e^- = d\ Red_2\ )\ x\ n_1}{a.n_2\ Red_1 + c.n_1\ Ox_2 = b.n_2\ Ox_1 + d.n_1\ Red_2}$$

d) Critère d'évolution spontanée

On peut utiliser le critère d'évolution spontanée pour déterminer les pôles + et - de la pile.
La réaction de la pile est caractérisée par une constante d'équilibre K.
Le système est caractérisé par le quotient de réaction Qr . Lorsque la pile débite, les quantités des espèces chimiques changent, Qr change, le système est hors équilibre.

Exemple : Pile Daniel avec solutions de concentrations 0,1 $mol.L^{-1}$

$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$, $K = 2.10^{37}$, **$Qr = [Zn^{2+}]i / [Cu^{2+}]i = 0,1 / 0,1 = 1 < K$**

Le système évolue dans le sens direct. L'électrode de zinc donne des électrons, c'est le pôle -. L'électrode de cuivre capte les électrons, c'est le pôle +.

e) Représentation formelle d'une pile :

Cas de couples de la forme Mn^+ / M (M métal servant d'électrode).
La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne - à gauche, la borne + à droite et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile.
Le pont salin (ou la paroi poreuse) est représenté par une double barre // .

- M / Mn^+ // Mp^+ / M + **exp :** - Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu +

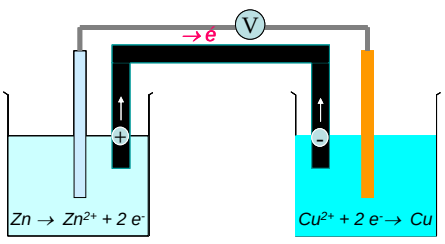
Cas de couples sans métal :
L'électrode est alors constituée d'un conducteur inerte (le platine Pt ou le carbone).

- Pt / Red_1 / Ox_1 // Ox_2 / Red_2 / C + **exp :** - Pt / Fe^{2+} / Fe^{3+} // Ag^+ / Ag / C +

VII-4- Force électromotrice

Un instrument nommé « voltmètre » permet de mesurer l'énergie électrique qu'une pile peut fournir.
On nomme « force électromotrice » (abréviation : f.é.m.) le nombre de volts mesuré (ΔE) de la pile.

La pile convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique. ΔE dépend de la constante d'équilibre de la réaction
La f.é.m. d'une pile dépend de la nature des deux électrodes et de la nature du dispositif permettant aux ions de circuler (jonction).



➢ Une pile électrochimique produit donc un courant électrique

► D'un point de vue énergétique il y a transformation d'énergie chimique (de la réaction) en énergie électrique.

► La pile possède deux pôles électriques entre lesquels règne une différence de potentiel (ou tension électrique).

► Le potentiel du pôle PLUS (Cathode) est bien entendu supérieur à celui du pôle MOINS (Anode).

► La force électromotrice (ou f.e.m) de la pile est la différence de potentiel entre ses deux bornes.

La f.e.m d 'une pile est par convention toujours positive**.**

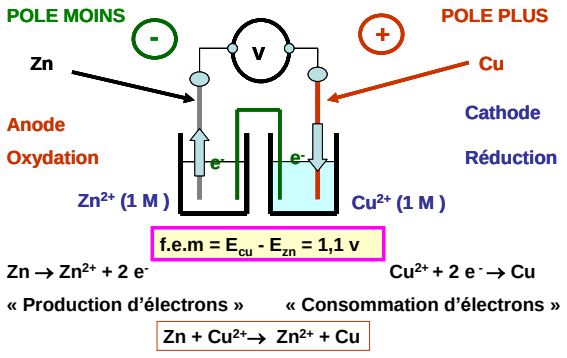
$$\mathbf{f.e.m = \Delta E = E^{+} - E^{-}}$$

VII-5- Potentiel standard d'oxydoréduction :

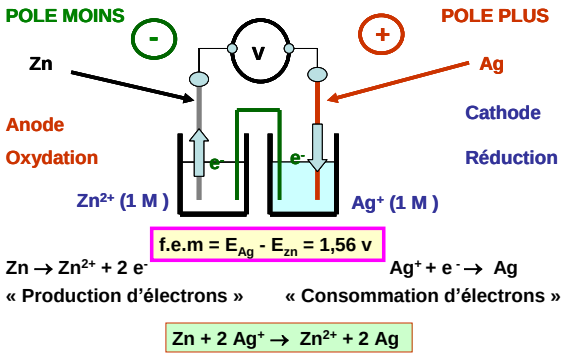
La mesure des f.e.m des piles est à l'origine de la notion de potentiel de référence des couples d'oxydoréduction.

Si on réalise une pile à partir de deux couples d'oxydoréduction 1 et 2 et en se plaçant dans les condition standards (toutes les concentrations d'espèces intervenant dans les couples égale à 1 mol.L-1 et P = 1 atm).

La f.e.m de la pile est par définition égale à la différence des potentiels de références des deux couples considérés. La mesure de la f.e.m d'une telle pile à l'aide d'un voltmètre va donc permettre de classer quantitativement les couples d'oxydoréduction les uns par rapports au autres.



La pile réalisée entre les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn



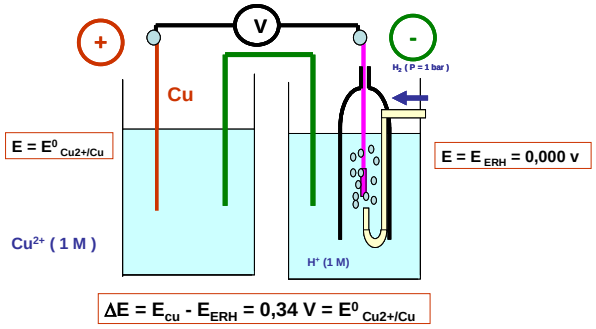
La pile réalisée entre les couples Ag^{+}/Ag et Zn^{2+}/Zn

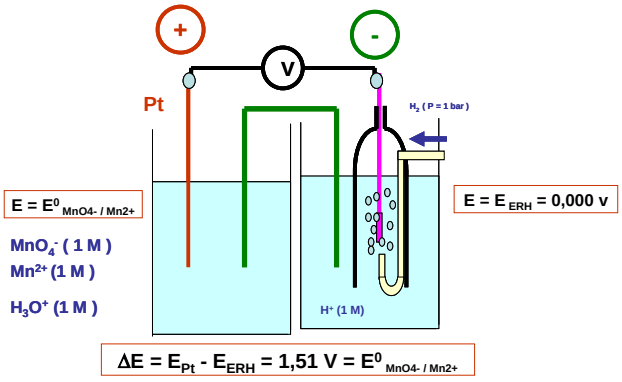
On ne peut mesurer expérimentalement que des Différences de Potentiel. Il serait donc intéressant de pouvoir associer un potentiel particulier à chaque couple oxydoréducteur.

Il suffit de choisir arbitrairement un couple particulier à qui on attribuera un Potentiel de Référence nul.

Le couple de référence choisit est le couple H^{+}/H_2. **$E^0 (H^{+}/H_2) = 0{,}000$ v**

Pour pouvoir comparer les autres couples au couple de référence H^+/H_2, il faut utiliser une 1/2 pile utilisant ce couple. Cette ½ pile est appelée : **Electrode de Référence à l'Hydrogène** (E.R.H)
On associe ensuite cette 1/2 pile à Hydrogène à une autre 1/2 pile et on mesure la f.e.m correspondante. La f.e.m de la pile est égale au Potentiel de Référence du couple étudié.





VII-6- Le Potentiel d'électrode

Il est donc possible d'attribuer un potentiel à une électrode trempant dans une solution contenant les espèces conjuguées d'un couple oxydoréducteur.
Si toutes les espèces intervenant dans le couple sont à la concentration de 1 mol.L-1 pour les espèces dissoutes ou sous la pression 1 bar pour les gaz (Conditions standards), ce potentiel est le Potentiel Normal ou Potentiel de Référence du couple étudié.

Que se passe-t-il si on ne se trouve pas dans les conditions standard ?

C'est la loi de NERNST qui permet de répondre à cette question

VII -7- Loi de NERNST

Le potentiel pris par une électrode trempant dans une solution dépend du couple étudié mais aussi des concentrations ou des pressions pour les gaz des espèces intervenant dans le couple.

$$E = E^0 + (R\,T / n\,F)\ \log Q$$

R = Cte des gaz parfaits = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}

F = Le Faraday = charge d'une mole d'e^- ≈ 96500 C

T = Température exprimée en Kelvins

n = nombre d'électrons mis en jeu par le couple étudié

Q = Quotient de réaction

Q est une grandeur très similaire à la constante d'équilibre d'une réaction chimique ordinaire.
Elle s'applique ici à la 1/2 réaction d'oxydoréduction du couple étudié écrite dans le sens Réducteur → Oxydant
Ce ne sont toutefois pas les activités à l'état d'équilibre qui interviennent mais les activités initiales des diverses espèces au moment du mélange.

$$K = \Pi\, a_i^{\nu_i} \quad \begin{matrix}\text{Réactif } \nu_i < 0 \\ \text{Produit } \nu_i > 0\end{matrix} \qquad Q = \Pi\, a_i^{\nu_i} \quad \begin{matrix}\text{Réactif } \nu_i < 0 \\ \text{Produit } \nu_i > 0\end{matrix}$$

Activités à l'état d'équilibre **Activités initiales**

On utilise généralement la loi de Nernst sous une forme légèrement différente et on suppose que la température est de 25 °C soit 298,15 K

$$E = E^0 + (0{,}059 / n)\ \log Q \approx E^0 + (0{,}06 / n)\ \log Q$$

On exprime souvent cette loi sous la forme condensée :

$$E = E^0 + (0{,}06 / n)\ \log ([Ox]^{\alpha}/[Red]^{\beta})$$

- ✓ Cette loi permettra de calculer simplement le potentiel d'une électrode trempant dans une solution contenant au moins un oxydant et son réducteur conjugué.
- ✓ On pourra calculer le potentiel réel de l'électrode même si on ne se trouve pas dans les conditions standards.
- ✓ On pourra donc dans le cas d'une pile **calculer le potentiel de chaque électrode. On connaîtra ainsi la polarité de chacune et on pourra déduire la 1/2 réaction se produisant à chaque électrode et donc la réaction globale de la pile.**

VII – 7- Evolution de la f.e.m au cours du temps

La pile ne pourra bien entendu fonctionner indéfiniment. Elle finira par être usée. Cela se produira quand les deux pôles auront le même potentiel électrique.

La f.e.m sera alors nulle et la pile ne fonctionnera plus.

En effet, au fur et a mesure de son fonctionnement les potentiels d'électrodes évoluent. A cause de la réaction chimique les concentrations des espèces vont évoluer ce qui va entraîner la variation du potentiel des deux électrodes..

$$\Delta E = E^+ - E^- = E_{cathode} - E_{anode}$$

- ➢ Le potentiel de la cathode (Réduction) va diminuer au cours du temps car les concentrations des espèces oxydantes y diminuent et celles des espèces réductrices y augmentent
- ➢ Inversement, le potentiel de l'anode (Oxydation) va augmenter au cours du temps car les concentrations des espèces oxydantes y augmentent et celles des espèces réductrices y diminuent.

Anode : Oxydation $Red \rightarrow Ox + e^-$ **Pôle Moins**

$E_A = E^0 + 0{,}06 \log [Ox]/[Red]$ [Ox] ↑ [Red] ↓ E_{Anode} ↑

Cathode : Réduction $Ox + e^- \rightarrow Red$ **Pôle Plus**

$E_C = E^0 + 0{,}06 \log [Ox]/[Red]$ [Ox] ↓ [Red] ↑ $E_{cathode}$ ↓

$\Delta E = E^+ - E^-$ E^+ ↘ E^- ↗ ⇨ ΔE ↘

Quand les potentiels de l'Anode et de la Cathode seront devenus égaux, la f.e.m de la pile s'annulera.
Les concentrations des diverses espèces dans les deux compartiments de la pile n'évolueront donc plus.

On est alors à l'état d'équilibre chimique.

VII-8- Calculs des constantes d'équilibre

A l'équilibre, nous venons de montrer que la f.e.m de la pile était nulle par égalité des potentiels des deux électrodes. Il en sera exactement de même si la réaction d'oxydoréduction se produit par simple mélange des réactifs.
A l'état d'équilibre chimique, les potentiels de Nernst des deux couples oxydoréducteurs sont égaux.
Ce fait permet si l'on connaît les potentiels de Références des deux couples concernés de calculer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

☻ **Exemple :** On désire déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction se produisant quand on mélange l'oxydant MnO_4^- et le réducteur Fe^{2+}

Couple 1 (considéré ici comme oxydant) : MnO_4^- / Mn^{2+} E^0_1
Couple 2 (considéré ici comme réducteur) : Fe^{3+} / Fe^{2+} E^0_2

1/2 réaction 1 $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$
1/2 réaction 2 $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$
Réaction globale $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4\,H_2O + 5\,Fe^{3+}$

$$\mathbf{K_R = ([Mn^{2+}] [Fe^{3+}]^5) \ / ([MnO_4^-] [H^+]^8 [Fe^{2+}]^5)}$$

Expressions des potentiels de Nernst

1/2 réaction 1: $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$

$$E_1 = E^0_1 + (0{,}06 / 5) \log ([MnO_4^-] [H^+]^8 / [Mn^{2+}])$$

1/2 réaction 2 $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

$$E_2 = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

Egalité des Potentiels à l'équilibre

$$E^0_1 + (0,06 / 5) \log ([MnO_4^-] [H^+]^8 / [Mn^{2+}]) = E^0_2 + (0,06 / 1) \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

On réarrange cette expression en faisant passer les termes de même nature du même coté de l'égalité : pour cela on «déplace» le E0 du couple considéré comme réducteur et le terme logarithmique du couple considéré comme oxydant

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 1) \log ([Fe^{3+}-] / [Fe^{2+}]) - (0,06 / 5) \log ([MnO_4^-] [H^+]^8 / [Mn^{2+}])$$

On réduit les termes en log au même dénominateur : + 0,06 / 5

$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ([Fe^{3+}]^5 / [Fe^{2+}]^5) - (0,06 / 5) \log ([MnO_4^-] [H^+]^8 / [Mn^{2+}])$$
$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ([Fe^{3+}]^5 / [Fe^{2+}]^5) + (0,06 / 5) \log ([Mn^{2+}] / [MnO_4^-] [H^+]^8)$$
$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log ([Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}] / [MnO_4^-] [H^+]^8 [Fe^{2+}]^5)$$
$$E^0_1 - E^0_2 = (0,06 / 5) \log (K)$$

$$\mathbf{\log (K) = (E^0_1 - E^0_2) * 5 / 0,06}$$

Cette démonstration est bien entendu généralisable à toute réaction d'oxydoréduction.
On obtient la formule générale

$$\mathbf{\log K = (n_1 * n_2 * \Delta E^0) / 0,06}$$

n_1 = nombre d'électrons échangés dans la 1/2 réaction 1

n_2 = nombre d'électrons échangés dans la 1/2 réaction 2

ΔE^0 = Différence des Potentiels de Références des deux couples dans le sens E^0 couple oxydant - E^0 couple réducteur

Attention :
Cette formule n'est valable que si le nombre d'électrons échangés lors des deux 1/2 réactions est différent ($n_1 \neq n_2$)
Si le nombre d'électrons échangés est le même dans les deux 1/2 réactions (n1 = n2 = n) la formule devient :

$$\mathbf{\log K = (n * \Delta E^0) / 0,06}$$

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$$

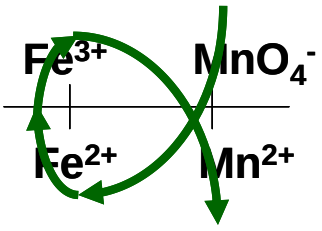
Application numérique

1/2 réaction 1: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$ $\quad E^0_1=1,51$ v

1/2 réaction 2 : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ $\quad E^0_2=0,77$ v

log K = (5 * 1 * (1,51- 0,77)) / 0,06 = 61,7

$$\mathbf{K = 10^{61,7}}$$



La réaction peut être considérée comme totale.

Cela était prévisible puisqu'elle correspond à la réaction spontanée (règle du α)

Remarque

Une règle simple et d'utilisation courante permet de prévoir si une réaction d'oxydoréduction peut être ou non considérée comme totale :

$\log K = (n_1 * n_2 * \Delta E^0) / 0{,}06$ ou $\log K = (n * \Delta E^0) / 0{,}06$

$n_1 \neq n_2$ $n_1 = n_2 = n$

Supposons $n_1 = n_2 = 1$: $\log K = \Delta E^0 / 0{,}06$ $\Delta E^0 = \log K * 0{,}06$

Réaction Totale si log K > 5 soit : $\Delta E^0 > 5 * 0{,}06 = 0{,}3$ v

Si l'écart entre les E^0 des deux couples est supérieur à **0,3 v**, on peut considérer que la réaction spontanée est totale.

VIII) Dosages rédox

A. Généralités

a) Définition

Doser ou titrer une espèce chimique en solution consiste à déterminer la concentration molaire de cette espèce dans la solution.
Cela revient aussi à déterminer la quantité de matière de cette espèce présente dans un volume donné de cette solution

b) Dosages directs et indirects

Qu'est-ce qu'un dosage direct et qu'est-ce qu'un dosage indirect ?

Un dosage direct met en présence un réactif **1** et un réactif **2** et l'équation chimique du dosage permet de calculer la concentration de l'un de ces réactifs.
Lors d'un dosage direct, on fait réagir un volume connu de la solution contenant le réactif titré A avec une autre espèce B, appelé réactif titrant, introduite en quantité connue.
La mesure du volume équivalent V_{BE} permet, à partir de l'équation de la réaction de dosage, de déterminer directement la quantité n_A de réactif dosé.

Un dosage indirect, ou en retour, met en présence un réactif **1**, en défaut, et un réactif **2** en excès, mais dont on connaît la quantité. On fait intervenir un réactif **3** qui détruit cet excès de réactif 2. Par différence on peut calculer la concentration du réactif 1.
Lors d'un dosage indirect, un volume V_A de la solution contenant l'espèce A à doser est mis à réagir avec une quantité en excès d'une espèce intermédiaire B.

On dose alors, par un réactif E de concentration connue, soit l'excès de B restant, soit l'un des produits D de la réaction de A avec B.

c) Étude d'un exemple du dosage direct

Dosage des ions Fer (II) par une solution contenant des ions permanganate en milieu acide

♦) Dispositif

Un volume connu (prélevé à la pipette jaugée) de la solution contenant l'espèce à titrer (solution contenant les ions Fe^{2+}) est placée dans un bécher.
La solution titrante (solution de permanganate de potassium acidifiée) est placée dans la burette graduée.

♦) Tableau d'avancement de la réaction du dosage

Ce tableau est dressé en supposant que nous avons placé un volume V_1 de solution d'ion Fer (II) à la concentration recherchée C_1. Et, à l'aide de la burette graduée, nous avons versé un volume V_2 de solution titrante acidifiée d'ions permanganate, de concentration connue C_2.

Équation de la réaction	$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn_2^+ + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	
État initial (mol)	$n(MnO_4^-) = C_2V_2$	$n(Fe^{2+})_0 = C_2V_2$
État au cours de la réaction l'avancement est x	$n(MnO_4^-) = n(MnO_4^-)_0 - x$	$n(Fe^{2+})_0 = n(Fe^{2+})_0 - 5x$
État final (mol) l'avancement est x_{max}	$n(MnO_4^-)_f = n(MnO_4^-)_0 - x_{max}$	$n(Fe^{2+})_f = n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max}$

♦) Notion de l'équivalence

L'examen de l'état final dans le tableau d'avancement permet de révéler trois situations différentes.

- <u>les ions permanganates constituent le réactif limitant (alors : $n(MnO_4^-)_f = 0$)</u>

$n(MnO_4^-)_0 - x_{max} = 0$ c'est-à-dire $x_{max} = n(MnO_4^-)_0$ donc $x_{max} = C2V2$

$n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} > 0$ c'est-à-dire $n(Fe^{2+})_0 > 5x_{max} = n(MnO_4^-)_0$ donc $n(Fe^{2+})_0 > 5\,n(MnO_4^-)_0$

- <u>Les ions Fer (II) constituent le réactif limitant (alors : $n(Fe^{2+})_f = 0$)</u>

$n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} = 0$ c'est-à-dire $n(Fe^{2+})_0 = 5x_{max}$ donc $x_{max} = n(Fe^{2+})_0 / 5$

$n(MnO_4^-)_0 - x_{max} > 0$ c'est-à-dire $n(MnO_4^-)_0 > X_{max}$ donc $n(Fe^{2+})_0 < 5\,n(MnO_4^-)_0$

- <u>L'espèce titrante et l'espèce titrer ont été mélangées dans les proportions stoechiométriques</u>

Il s'agit de la situation très particulière qui nous permet de déterminer la concentration C1 rechercher. Cette situation est appelée : **équivalence.**

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée est espèce titrante) ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques.

D'après ce qui précède, à l'équivalence, il y a changement de l'espèce limitant, avant l'équivalence, l'espèce limitant l'espèce titrante. Après le point équivalent, l'espèce limitant est l'espèce titrée.

L'équivalence se traduit donc par :

$$\begin{cases} n(MnO_4^-)_0 - x_{éq} = 0 \\ n(Fe^{2+})_0 - 5x_{éq} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} n(MnO_4^-)_0 = X_{éq} \\ n(Fe^{2+})_0 = 5x_{éq} \end{cases} \qquad \begin{cases} n(Fe^{2+})_0 = 5n\,(MnO_4^-)_0 \end{cases}$$

A partir de cette dernière relation traduisant l'équivalence on en déduira la concentration cherchée :

$$n(Fe^{2+})_0 = 5n(MnO_4^-)_0 \Rightarrow C_1 V_1 = 5\, C_2 V_{2éq} \Rightarrow C_1 = \frac{5\, C_2 V_{2éq}}{V_1}$$

Où $V_{2éq}$ représente le volume de la solution titrante versé à l'équivalence.

♦) *Repérage de l'équivalence :*

Le repérage de l'équivalence se fait grâce au changement de couleur de la solution contenue dans le bécher.

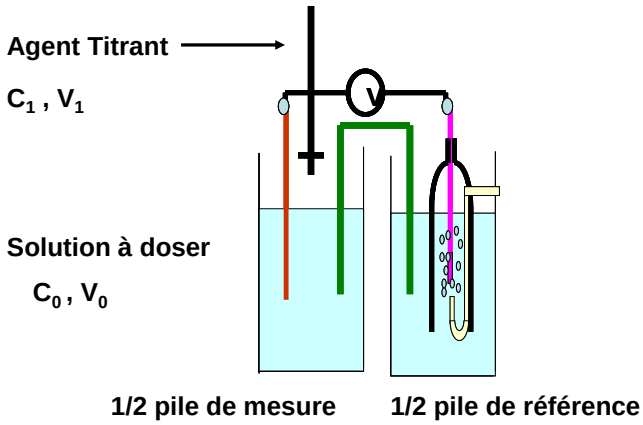
- Avant l'équivalence : le réactif limitant est la solution titrante. Ce réactif limitant disparaît totalement et sa couleur (Violet) disparaît donc aussi. La couleur dans le bécher est donc celle de la solution titrée (Vert pâle) à laquelle s'ajoute la couleur des espèces produites (rouille très pâle pour Fe^{3+} et quasiment incolore pour Mn^{2+}). La solution dans le bécher est pratiquement rouille très pâle.
- Après l'équivalence : Le réactif limitant est la solution titrée. Ce réactif a totalement disparu et sa couleur (vert pâle) aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution titrant (violet). Les couleurs des espèces produites sont beaucoup moins intenses que le violet.
- L'équivalence : Est donc repérée, à une goutte prés, par l'apparition de la teinte violet persistant de la solution titrante.

B. B. Autre méthodes utilisées pour le repérage du point équivalent

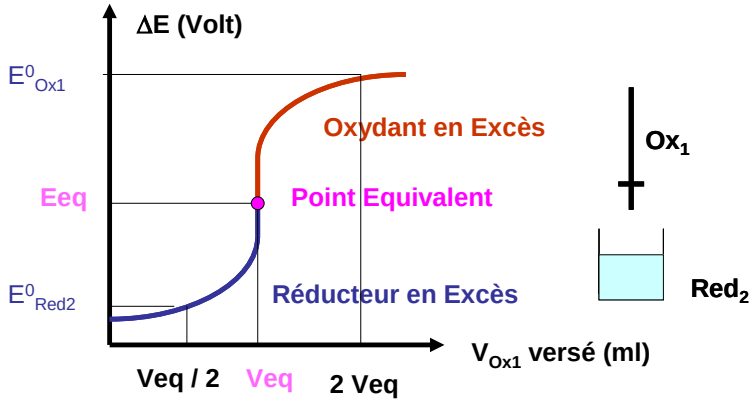
Dans le cas où tous les réactifs qui réagissent entre eux sont incolores, on peut détermine le point équivalent : soit on utilisant un indicateur coloré adéquat soit on utilisant la courbe de la variation du potentiel redox en fonction du volume ajouté.

a) Suivi Potentiométrique des Titrages

Cette technique très importante consiste à suivre l'évolution du titrage par mesure de la f.e.m d'une pile.



Une des deux 1/2 pile est constituée d'une électrode de Référence dont le potentiel est connu et fixe.
Pour des raisons de difficultés pratiques, on n'emploie en réalité jamais l'électrode de Référence à l'Hydrogène de potentiel nul. L'électrode la plus utilisée est l'Electrode de Référence au Calomel dont le potentiel par rapport à l 'E.R.H vaut 0,245 v.
L'électrode de mesure est constituée d'une électrode inattaquable de Platine ou d'une électrode métallique ordinaire si un métal intervient dans le couple oxydoréducteur dosé ou titrant.
On suit la variation de la f.e.m de la pile en fonction du volume d'agent titrant versé.



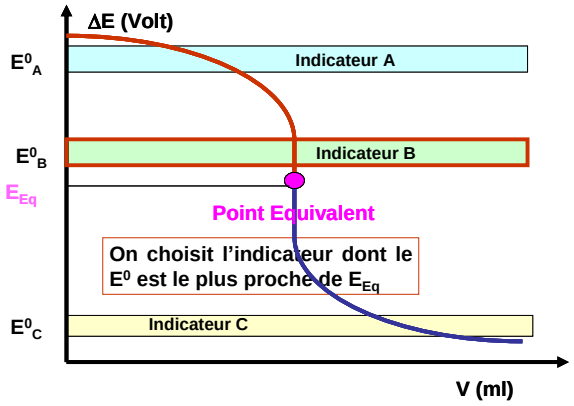
Allure de la courbe Potentiométrique obtenue si on verse l'Oxydant dans le Réducteur

b) Utilisation d'indicateurs colorés d'Oxydoréduction

Ce sont des substances elles mêmes oxydoréductrices dont la forme oxydée et la forme réduite présentent des couleurs différentes.
On ajoute donc quelques gouttes d'indicateur dans le milieu réactionnel et on observe son changement de coloration au cours du titrage. Le couple rédox indicateur choisit doit avoir son Potentiel de Référence très proche du Potentiel correspondant au Point Equivalent du titrage (Voir la figure)

INDICATEURS COLORES D'OXYDOREDUCTION

Indicateur	Couleur milieu oxydant	Couleur milieu réducteur	E^0
Acide diphénylamine sulfonique	rouge-violet	incolore	0,85
Acide N phénylanthranilique	rouge-pourpre	incolore	0,9
Bleu de méthylène	bleu	incolore	0,53
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
Phénanthroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,14



SOLUBILITE ET REACTIONS DE PRECIPITATIONS

Dans ce chapitre nous aborderons les équilibres des sels peu solubles, ce qui ressemble beaucoup aux équilibres des acides faibles et bases faibles. Il existe de nombreuses applications reliées aux sels peu solubles, notamment la santé dentaire et la photographie.

1. Le produit de solubilité

Contrairement au chlorure de sodium (NaCl), de nombreux composés ioniques ne sont que très peu solubles dans l'eau. En fait on utilise souvent le terme « insoluble » pour les désigner. Par exemple, la solubilité du sulfate de baryum, $BaSO_4$, n'est seulement que de $2{,}46 \times 10^{-4}$ g par 100 g d'eau à 25°C, d'où l'équilibre en solution (formée de ses ions, la solution est alors saturée) suivant :

$$BaSO_4\,(s) \leftrightarrow Ba^{2+}\,(aq) + 2\,SO_4^{2-}\,(aq)$$

L'expression de la constante d'équilibre, appelée ici "produit de solubilité des ions en solution, K_{ps}", est le produit des concentrations des ions qui participent à un équilibre de solubilité, chacune étant élevée à une puissance égale au coefficient stœchiométrique de cet ion dans l'équation chimique. Comme toutes les constantes d'équilibre, le K_{ps} dépend de la température. On retrouve dans le tableau de la page suivante une liste de quelques équilibres ainsi que leur valeur de constante de solubilité à 25°C.

Le K_{ps} s'écrit comme suit : $K_{ps} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$

D'où la solubilité, s, de chaque ion, est obtenue de la façon suivante :

$$s = \sqrt{K_{ps}} \qquad \text{car } K_{ps} = s \bullet s$$

2. La relation entre K_{ps} et la solubilité

Le terme « produit de solubilité » indique qu'il existe une relation entre le K_{ps} et la solubilité, s, d'un composé ionique. Cependant, cela ne signifie pas que le K_{ps} et la solubilité – définie comme la concentration molaire volumique d'un soluté dans une solution aqueuse saturée – soient équivalents. Cela signifie seulement que l'on peut déterminer l'un à partir de l'autre. Dans ces cas-ci, nous négligerons les facteurs d'erreurs comme les interactions possibles entre ions.
De plus, il est à noter que les valeurs de K_{ps} sont surtout utilisées pour des sels très peu solubles seulement, où les facteurs d'erreurs sont minimisés.

Soluté	Équilibre de solubilité	K_{ps}
Bromure d'argent	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$	$5{,}0 \times 10^{-13}$
Carbonate de baryum	$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$5{,}1 \times 10^{-9}$
Carbonate de calcium	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2{,}8 \times 10^{-9}$
Carbonate de magnésium	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$3{,}5 \times 10^{-8}$
Carbonate de strontium	$SrCO_3(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Chlorure d'argent	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Chlorure de mercure(I)	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-18}$
Chlorure de plomb(II)	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
Chromate de plomb(II)	$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2{,}8 \times 10^{-13}$
Fluorure de calcium	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$	$5{,}3 \times 10^{-9}$
Fluorure de magnésium	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$	$3{,}7 \times 10^{-8}$
Hydroxyde d'aluminum	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-33}$
Hydroxyde de chrome(III)	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$	$6{,}3 \times 10^{-31}$
Hydroxyde de fer(III)	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$	4×10^{-38}
Hydroxyde de magnésium	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-11}$
Iodure d'argent	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$	$8{,}5 \times 10^{-17}$
Iodure de plomb(II)	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$	$7{,}1 \times 10^{-9}$
Oxalate de calcium	$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$2{,}7 \times 10^{-9}$
Phosphate de magnésium	$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Mg^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$	1×10^{-25}
Sulfate de baryum	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Sulfate de calcium	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$9{,}1 \times 10^{-6}$
Sulfate de strontium	$SrSO_4(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$3{,}2 \times 10^{-7}$
Sulfure de cuivre(II)	$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$8{,}7 \times 10^{-36}$
Sulfure de mercure(II)	$HgS(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	2×10^{-53}
Sulfure de zinc	$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$1{,}6 \times 10^{-24}$

Tableau 1 : Quelques produits de solubilité à 25°C.

Prenons le cas du carbonate d'argent, Ag_2CO_3 ; comment déterminer sa solubilité?

1) $Ag_2CO_3\,(s) \leftrightarrow 2\,Ag^+\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$

2) $K_{ps} = [Ag+]^2\,[CO_3^{2-}] = (2s)^2 \bullet s = 4s^2 \bullet s = 4s^3$

3) $s = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$

3. L'effet d'ion commun sur les équilibres de solubilité

Tout comme au chapitre sur les acides et les bases, si on retrouve en solution un ion commun au sel peu soluble, selon le principe de Le Châtelier, l'équilibre est déplacé vers la gauche. Ainsi, la solubilité de ce sel diminue, et ce, quelque soit l'ion commun. Plus la concentration de l'ion

commun est grande, plus la solubilité du sel est faible, donc il y a formation d'une plus grande quantité de précipité.

Par exemple, calculons la solubilité de Ag_2SO_4 dans du $AgNO_3$ 1,00 M.

1) sel soluble $AgNO_3$: $AgNO_3\,(s) \rightarrow Ag^+\,(aq) + NO_3^-\,(aq)$

$[\ ]_0$	1,00	0	0
$[\ ]_r$	1,00	1,00	1,00
$[\ ]_f$	0	1,00	1,00

Sel complètement dissocié

2) sel peu soluble Ag_2SO_4 : $Ag_2SO_4\,(s) \leftrightarrow 2\,Ag^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$

$[\ ]_0$	----	1,00*	0
$[\ ]_r$	----	2s	s
$[\ ]_f$	----	1,00 + 2s	s

* provenant du sel complètement dissocié, $AgNO_3$

Peut-on négliger 2s par rapport à 1,00 M? oui, car si nous calculons s à partir du K_{ps} de Ag_2SO_4, $1{,}4 \times 10^{-5}$ ($s = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = 1{,}52 \times 10^{-2}$ M) et que nous le comparons à 1,00 M, nous obtenons déjà un rapport de 66, or, nous savons que cette valeur (on parle ici de la solubilité) sera encore plus faible ici que dans l'eau pure, donc le ratio s'approchera de 100 qui est la valeur permise pour négliger.

Donc, $K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-5} = (1{,}00)\,(s) = s$; donc $s = 1{,}4 \times 10^{-5}$ M

4. Les réactions de précipitation

Cette section nous permettra de prédire lorsqu'une précipitation aura lieu. Il existe quelque règle de solubilité qu'on peut connaître, mais en consultant la liste des sels insolubles, on peut aussi déduire ceux qui sont solubles… Mais en général, on a les règles suivantes :

- solubles : sels de métaux alcalins, NO_3^-, CH_3COO^-, ClO_4^-, NH_4^+
- modérément solubles : halogénures sauf avec des métaux lourds (Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}) ; SO_4^{2-} sauf avec Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} ; $CaSO_4$ est légèrement soluble.
- très peu solubles : CO_3^{2-}, OH^-, PO_4^{3-}, S^{2-} à moins de les retrouver avec des composés solubles où ils seront eux aussi solubles.

Ainsi, dans l'écriture des équations chimiques, il faut en tenir compte. Lorsqu'on écrit une équation ionique nette, on indique seulement les précipités et on omet les ions en phase aqueuse.

Les principales applications des réactions de précipitations sont énumérées dans le tableau suivant :

Réaction en solution aqueuse	Application
$Al^{3+} + 3\ OH^- \longrightarrow Al(OH)_3(s)$	Purification de l'eau. (Le précipité gélatineux de $Al(OH)_3$ fait décanter les matières en suspension.)
$Al^{3+} + PO_4^{3-} \longrightarrow AlPO_4(s)$	Contribution des ions Al^{3+} à l'élimination des phosphates dans le traitement des eaux usées.
$Mg^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$	Précipitation de l'ion magnésium de l'eau de mer. (Première étape du procédé Dow servant à extraire du magnésium de l'eau de mer.)
$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr(s)$	Préparation du AgBr utilisé dans la pellicule photographique.
$Zn^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + S^{2-} \longrightarrow ZnS(s) + BaSO_4(s)$	Production de *lithopone*, un mélange utilisé comme pigment blanc dans les peintures à l'eau et à l'huile.
$H_3PO_4(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O(s)$	Préparation de l'hydrogénophosphate de calcium dihydraté, utilisé comme agent de polissage dans les dentifrices.

Comment déterminer quantitativement les réactions de précipitation?

Tout d'abord nous pouvons être appelés à déterminer **si une précipitation aura lieu à partir de quantités initiales connues**, ensuite nous pouvons avoir **à déterminer si une précipitation est complète** et finalement il est utile de savoir **comment ne précipiter qu'un seul ion dans un mélange d'ions peu solubles**.

Détermination quantitative de la précipitation

En fait, on cherche à connaître à partir de quelle concentration en solution il y aura formation d'un précipité. Par exemple, on veut préparer une solution de $AgNO_3$ 0,100 M avec de l'eau du robinet (qui contient des ions Cl^- à raison de 1 x10^{-6} M), peut-on le faire ou il y aura un précipité (ppt) de AgCl qui sera formé?

1) $AgCl\ (s) \leftrightarrow Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$ $\qquad K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$

2) $AgNO_3\ (s) \rightarrow Ag^+\ (aq) + NO_3^-\ (aq)$ $\qquad [Ag^+] = [NO_3^-] = 0{,}100$ M

3) On calcule le produit ionique, Q, à partir des concentrations initiales :

$$Q = [Ag^+]_0\ [Cl^-]_0 = 0{,}100\ M \times 1 \times 10^{-6}\ M = 1 \times 10^{-7}\ M$$

Comme $Q > K_{ps}$, l'équilibre se déplace vers la gauche et il y aura formation d'un ppt.

Si on prépare notre solution dans de l'eau distillée ($[Cl^-]$ = 1 x10^{-10} M), y aura-t-il formation d'un ppt?

On calcule le produit ionique, Q, à partir des concentrations initiales :

$$Q = [Ag^+]_0\ [Cl^-]_0 = 0{,}100\ M \times 1 \times 10^{-10}\ M = 1 \times 10^{-11}\ M$$

Comme $Q < K_{ps}$, l'équilibre se déplace vers la droite et il n'y aura pas de ppt formé.

Si nous avons un cas où $Q = K_{ps}$, cela signifie que nous avons atteint le point de saturation de la solution.

a) Déterminer si une précipitation est complète ou non

Comme nous venons de le voir, il est possible de savoir à partir de quelle concentration en solution une précipitation aura lieu. Toutefois, il existe des critères pour déterminer si la précipitation sera complète ou non. En fait on veut savoir quelle quantité a précipité et quelle se trouve encore en solution, en d'autres mots, quel pourcentage de l'ion en question est précipité et quel pourcentage reste en solution. Un solide peu soluble ne précipite jamais totalement, mais on considère que la précipitation est complète si l'ion cible est précipité à 99,9% et plus, donc qu'il reste moins de 0,01% en solution. Les trois conditions suivantes favorisent une précipitation complète :

1) Une très petite valeur de K_{ps}
2) Une concentration initiale élevée de l'ion cible
3) Une concentration de l'ion commun qui excède de beaucoup celle de l'ion cible

Dans ces conditions, la mise en solution du précipité est limitée.
Par exemple, dans une solution de 750 mL dont la concentration en Ca^{2+} est de $5,0 \times 10^{-3}$ M, on ajoute du $(NH_4)_2C_2O_4$ (s) pour obtenir une concentration en ions $C_2O_4^{2-}$ de $5,1 \times 10^{-3}$ M. Déterminons si la précipitation est complète ou non.

Tout d'abord, notons que les trois règles précédentes ne sont pas respectées ($K_{ps} = 2,7 \times 10^{-9}$), nous devons donc nous attendre à une précipitation incomplète.

1) Évaluation de Q pour savoir s'il y aura précipitation ou non

$Q = [Ca^{2+}]_0 [C_2O_4^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-3}$ M $\times$ $5,1 \times 10^{-3}$ M $= 2,6 \times 10^{-5}$

2) Comparer Q avec K_{ps}

$Q > K_{ps}$; donc la réaction se déplace vers la gauche, la précipitation aura lieu

3) Bilans de réaction

$$Ca^{2+}\,(aq) + C_2O_4^{2-}\,(aq) \rightarrow CaC_2O_4\,(s)$$

$[\ ]_0$	0,0050	0,0051	0
$[\ ]_r$	0,0050	0,0050	
$[\ ]_f$	0	0,0001	

Il reste donc 0,0001 M de $C_2O_4^{2-}$ en excès.
Il faut donc maintenant calculer la solubilité du CaC_2O_4 dans une solution qui contient un excès de 0,0001 M de $C_2O_4^{2-}$ comme ion commun.

$$CaC_2O_4\,(s) \rightarrow Ca^{2+}\,(aq) + C_2O_4^{2-}\,(aq)$$

$[\ ]_0$	0	0,0001
$[\ ]_r$	s	s
$[\ ]_f$	s	0,0001 + s

Comme d'habitude on suppose que s << 0,0001, donc que 0,0001 + s ≈ 0,0001. On obtient alors :

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = s \bullet 0{,}0001 = 2{,}7 \times 10^{-9}$$

$$s = [Ca^{2+}] = 3 \times 10^{-5}\ M$$

Ainsi, sur les $5{,}0 \times 10^{-3}$ M du début, il en reste 3×10^{-5} M après la précipitation. On peut donc calculer le pourcentage qui reste en solution :

% en solution = $(3 \times 10^{-5}\ M / 5{,}0 \times 10^{-3}\ M)\ 100 = 0{,}6\%$

Donc, comme prévu, la précipitation est incomplète car il n'en reste pas moins de 0,1% en solution.

b) Précipitation sélective

La précipitation sélective permet de précipiter qu'un seul ion lorsqu'on en a plusieurs en solution. Cela est couramment employé en laboratoire pour séparer des ions d'un mélange. Considérons l'exemple suivant :

À l'aide d'une burette, on ajoute goutte à goutte une solution de $AgNO_3$, 2,00 M à une solution qui contient des ions Cl^- et I^- et Br^- à des concentrations de 0,0100 M chacun. Plusieurs questions peuvent être posées, **a)** quel ion précipitera en premier? **b)** lorsqu'un nouveau précipité commence à se former, quelle est la concentration restante du précédent? **c)** est-il possible de séparer les ions par précipitation sélective?

Tout d'abord comme la concentration en nitrate d'argent est très grande par rapport à celle des ions, il ne suffira que de quelques gouttes pour amorcer la précipitation. On peut donc négliger la faible dilution des ions en solution, on considère que le volume total ne varie pas au cours de l'expérience.

K_{ps} AgI = $8{,}5 \times 10^{-17}$
K_{ps} AgCl = $1{,}8 \times 10^{-10}$
K_{ps} AgBr = $5{,}0 \times 10^{-13}$

a) Le premier ion à précipiter sera I^- car sa valeur de K_{ps} est la plus faible. Si ce n'est pas le cas, il faut calculer le quotient ionique (Q), au point de saturation, là où la précipitation débute pour chaque ion. En fait on se retrouve dans la situation où $Q=K_{ps}$ et on cherche plutôt la concentration en ions argent nécessaire à amorcer la précipitation :

$$Q = [Ag^+]_0\,[\text{ion cible}]_0 = K_{ps} \quad \rightarrow \quad [Ag^+]_0 = K_{ps} / [\text{ion cible}]_0$$

Pour AgI : $[Ag^+]_0 = 8,5 \times 10^{-17} / 0,0100\ M = 8,5 \times 10^{-15}\ M$
Pour AgCl : $[Ag^+]_0 = 1,8 \times 10^{-10} / 0,0100\ M = 1,8 \times 10^{-8}\ M$
Pour AgBr : $[Ag^+]_0 = 5,0 \times 10^{-13} / 0,0100\ M = 5,0 \times 10^{-11} M$

On conclue donc que le premier à précipité est AgI, suivi de AgBr et finalement AgCl.

b) Maintenant, lorsque AgBr commence à précipiter, combien de I^- reste encore en solution (AgI était le premier precipité formé)?

On sait qu'à ce moment la $[Ag^+] = 5,0 \times 10^{-11}$ M, donc on peut trouver la $[I^-]$ à ce moment. Rappelons que nous sommes toujours au point de saturation.

$K_{ps} = [Ag^+][I^-] \rightarrow \quad [I^-] = K_{ps} / [Ag^+] \rightarrow \quad [I^-] = 8,5 \times 10^{-17} / 5,0 \times 10^{-11}\ M = 1,7 \times 10^{-6}\ M$

On peut donc calculer le pourcentage de I^- qui reste en solution :

% en solution = $(1,7 \times 10^{-6}\ M / 0,0100\ M)\ 100 = 0,017\%$

Donc, la précipitation est complète car il en reste moins de 0,1% de I^- en solution lorsque AgBr commence à précipiter.

Maintenant, lorsque AgCl commence à précipiter, combien de Br^- reste encore en solution (AgI était le deuxième ppt formé)?

On sait qu'à ce moment la $[Ag^+] = 1,8 \times 10^{-8}$ M, donc on peut trouver la $[Br^-]$ à ce moment. Rappelons que nous sommes toujours au point de saturation.

$K_{ps} = [Ag^+][Br^-] \rightarrow \quad [Br^-] = K_{ps} / [Ag^+] \rightarrow \quad [Br^-] = 5,0 \times 10^{-13} / 1,8 \times 10^{-8}\ M = 2,8 \times 10^{-5}\ M$

On peut donc calculer le pourcentage de Br^- qui reste en solution :

% en solution = $(2,8 \times 10^{-5}\ M / 0,0100\ M)\ 100 = 0,28\%$

Donc, la précipitation est incomplète car il en reste plus de 0,1% de Br^- en solution lorsque AgCl commence à précipiter.

c) est-il possible de séparer les ions par précipitation sélective?

Il est possible de séparer convenablement AgI et AgBr, mais pas pour AgCl.

En général, pour un nombre d'ions identiques, si le rapport des $K_{ps} > 1000$ la précipitation sélective est possible.

K_{ps} AgI = $8,5 \times 10^{-17}$

K_{ps} AgCl = 1,8 x 10^{-10}
K_{ps} AgBr = 5,0 x 10^{-13}

K_{ps} AgBr = 5,0 x 10^{-13} / K_{ps} AgI = 8,5 x 10^{-17} ≈ 6000

K_{ps} AgCl = 1,8 x 10^{-10} / K_{ps} AgBr = 5,0 x 10^{-13} ≈ 400

5. L'influence du pH sur la solubilité

La solubilité de certains composés ioniques est très influencée par le pH si une réaction acido-basique a lieu en même temps que le soluté se dissout. En fait, c'est le même principe que le cas d'un ion commun. Prenons le cas du CaF_2 en solution acide (H_30^+) :

CaF_2 (s) ↔ Ca^{2+} (aq) + 2 F^- (aq)

En solution acide, la réaction suivante se produit :

2 H_30^+ (aq) + 2 F^- (aq) ↔ 2 HF(aq) + 2 H_20 (l)

Cela a lieu puisque F^- est une base relativement faible capable de réagir avec H_30^+ et former HF qui est un acide faible.

Bilan :

$$CaF_2 \text{ (s)} \leftrightarrow Ca^{2+} \text{ (aq)} + 2\ F^- \text{ (aq)}$$
$$2\ H_30^+ \text{ (aq)} + 2\ F^- \text{ (aq)} \leftrightarrow 2\ HF\text{(aq)} + 2\ H_20 \text{ (l)}$$

$$CaF_2 \text{ (s)} + 2\ H_30^+ \text{ (aq) }) \leftrightarrow Ca^{2+} \text{ (aq)} + 2\ HF\text{(aq)} + 2\ H_20 \text{ (l)}$$

Cela FAVORISE donc la dissolution du CaF_2 puisque que le Ca^{2+} est plus soluble (principe de Le Châtelier). C'est comme si le Ca^{2+} est consommé par la solution acide ce qui permet au solide de se dissoudre en plus grande quantité.

Qu'en est-il de la solubilité du AgCl en milieu acide? Elle n'est pas affectée puisque Cl^- est une base beaucoup trop faible pour réagir avec les ions H_30^+. Rappelez-vous que Cl^- provient d'un acide très fort, le HCl.

Le cas du calcaire ($CaCO_3$) est particulier, en fait il est très influencé par les solutions acides…

Voici un autre exemple où on solubilise du $Mg(OH)_2$ (s) dans une *solution tampon* de pH égal à 9,00 ([OH^-] = 1,0 x 10^{-5} M).

À première vue on pourrait croire que la solubilité du $Mg(OH)_2$ sera moindre puisque la concentration en ions hydroxydes de la solution tampon est élevée. Mais il ne faut pas oublier le rôle justement d'une solution tampon.

1) *Puisqu'on a une solution tampon, les OH^- qui proviennent du solide ne modifieront pas le pH de façon notable.*
2) *Quelle est alors la solubilité du $Mg(OH)_2$?*

$$\mathbf{Mg(OH)_2\ (s) \leftrightarrow Mg^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq)}$$

$K_{ps} = [Mg^{2+}]\ [OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$ et sachant que $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M

On cherche donc la solubilité de l'ion magnésium :

$[Mg^{2+}] = K_{ps} / [OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11} / (1{,}0 \times 10^{-5}\ M)^2 = 0{,}18$ M ce qui correspond à la solubilité du $Mg(OH)_2$ (s) dans une *solution tampon* de pH égal à 9,00.

3) *Quelle était la solubilité du $Mg(OH)_2$ dans l'eau pure?*

$$\mathbf{Mg(OH)_2\ (s) \leftrightarrow Mg^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq)}$$

$K_{ps} = [Mg^{2+}]\ [OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11} = s \bullet (2s)^2 = s \bullet 4s^2 = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{K_{ps} / 4} = 1{,}65 \times 10^{-4}$ M ce qui correspond à la solubilité du $Mg(OH)_2$ (s) dans l'eau pure.

4) *Que conclue-t-on?*

Que la solubilité du $Mg(OH)_2$ est plus grande dans la solution tampon que dans l'eau pure car dans la solution tampon, les ions OH- sont consommés par cette dernière. Cela FAVORISE donc la dissolution du solide puisque que le Mg^{2+} est plus soluble (principe de Le Châtelier).

5) *Et quelle serait la tendance dans une solution de pH 9 mais qui n'est pas une solution tampon?*

La tendance serait inversée, en fait la dissolution serait beaucoup moindre que dans l'eau pure puisqu'ici les ions hydroxydes agiraient comme ions communs empêchant la dissolution du solide.

6) *Qu'arriverait-il à la solubilité du $Mg(OH)_2$ (s) dans une solution acide?*

Elle serait plus élevée que dans l'eau pure car les ions H_30^+ neutraliseraient les OH^- (pour former de l'eau).