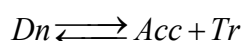


Les équilibres entre couples donneur-accepteur en solution aqueuse

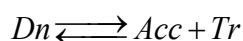
Les solutions aqueuses couvrent un domaine très vaste de la chimie ; leur exploration est rendue souvent difficile en raison de la multitude des entités qui peuvent séjourner dans l'eau. Afin de faciliter leur approche, nous développerons un modèle simple fondé sur une simplification des phénomènes en solution : toutes les réactions dans l'eau seront considérées comme des réactions de transfert de matière (de molécules, d'ions, d'atomes ou d'électrons). Cela revient à classer les corps en solution en trois catégories :

- Les donneurs (Dn)
- Les accepteur (Acc)
- Les particules transférées (Tr)

Considérons un donneur Dn. Lorsqu'il cède une substance Tr, il conduit à un corps qui en considérant la réaction inverse est un accepteur :



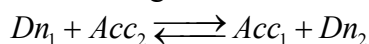
A tout donneur Dn correspond un accepteur Acc appelé accepteur conjugué de Dn et inversement ; Dn et Acc forment un couple donneur-accepteur noté Dn/Acc auquel est associée la réaction (appelée aussi demi-réaction de transfert) :



Écrivons les demi-équations de transfert associées aux deux couples Dn₁/Acc₁ et Dn₂/Acc₂ :



Entre ces deux couples peut se produire la réaction globale de transfert : (1)-(2) :



Dans laquelle Tr est transféré de Dn₁ à Acc₂.

Il existe plusieurs types de couples donneur-accepteur ; nous étudierons successivement :

- Les couples acide/base de Brønsted
- Les couples complexe/ion métallique.
- Les couples précipité/anion ou précipité/cation
- Les couples réducteur/oxydant

Les couples donneur-accepteur en solution aqueuse

Les couples acide/base de Brønsted (1923)

Définition

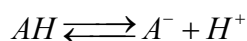
La définition des acides et des bases, introduite par le chimiste danois Brønsted est universellement connue :

Un **acide** est un corps chimique qui en solution libère des protons H⁺.

Une **base** est un corps chimique qui en solution capte des protons H⁺.

L'acide est le donneur, la base est l'accepteur et le proton la particule transférée.

Considérons un couple Acide-base AH/A^- ; lorsque l'acide AH se dissocie dans un solvant, il donne un proton et la base conjuguée A^- selon la réaction :



L'acidité de Brønsted est une notion intrinsèque, qui ne dépend pas du solvant. L'éthanol CH_3-CH_2-OH par exemple peut être considéré comme un acide, même si dans le solvant eau, il ne libère pas le proton du groupe hydroxy $-OH$, il le cède en revanche dans d'autres solvants comme l'ammoniac.

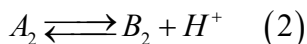
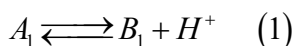
Les acides et les bases peuvent être indifféremment des corps neutres ou chargés :

	Acide	Base
Molécule neutre	HCl	NH_3
Cation	NH_4^+	$Fe(H_2O)_5(OH)^+$
Anion	HCO_3^-	$HCOO^-$

Les réactions acide-base

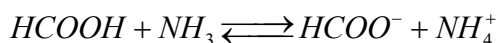
Une réaction acide-base est une réaction de transfert protonique entre un acide A_1 appartenant au premier couple acide-base A_1/B_1 et une base B_2 appartenant un second couple A_2/B_2 :

Écrivons les équations des deux demi-réactions de transfert :



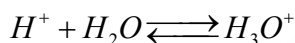
L'équation de réaction de transfert de proton est la combinaison (1)-(2) : $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$

Par exemple, entre les deux couples $HCOOH/HCOO^-$ et NH_4^+/NH_3 , se produit la réaction :



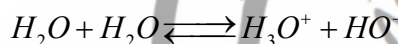
Le cas du solvant eau

Le proton H^+ n'existe jamais seul en solution aqueuse : il est toujours associé à une molécule d'eau :



Le proton passe en permanence d'une molécule d'eau à une autre et il séjourne au moyenne une picoseconde (10^{-12} s) sur chacune. Cette réaction est parmi les plus rencontrées en chimie. Dans l'eau, le proton est représenté par l'une des écritures suivantes : H_3O^+ , $H^+_{(aq)}$ ou plus simplement H^+ .

H_2O est l'acide du couple H_2O/HO^- et la base du couple H_3O^+/H_2O ; l'eau est pour cette raison qualifiée de solvant amphiprotique. La réaction de transfert de proton entre ces deux couples fait que l'eau peut réagir avec elle-même :



Nous venons d'écrire la réaction d'autoprotolyse de l'eau, réaction très peu avancée. En effet, à l'équilibre à $25^\circ C$: $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi l'eau parfaitement pur n'existe pas : l'eau contient toujours des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxydes HO^- . L'eau du laboratoire renferme en outre de nombreuses autres substances, comme des ions hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique CO_2 , du dioxygène O_2 dissous, ...

Les couples complexe-ion métallique

Définition

Un **complexe** métallique est un édifice polyatomique de formule ML_n constitué d'une **entité centrale M** (atome ou ion positif métallique) entourée de **n** entités **L** (des molécules ou des ions négatifs) appelées **ligands** ou **coordinats**.

L'entité centrale est le plus souvent le cation du métal de transition.

Exemples : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl}_2)$; $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

On voit qu'un complexe peut être neutre, chargé négativement ou positivement.

La liaison entre l'entité centrale et le ligand est appelée **liaison de coordination** ; elle est décrite par la théorie du champ cristallin.

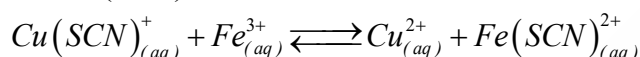
Le nombre **n** de ligands attachés à l'atome central s'appelle l'indice de coordination du complexe ; par exemple, l'**indice de coordination** dans le complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est égal à 6.

Les réactions de transfert

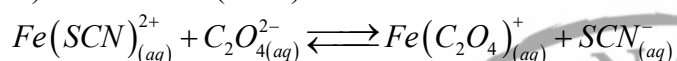
Le donneur est naturellement le complexe qui délivre en solution des ions métalliques et des ligands.

L'entité transférée n'est pas uniquement comme dans la théorie des acides et des bases de Brönsted : une réaction entre complexes peut être considérée comme une réaction de transfert de ligands ou d'ions métalliques. On distingue :

- Les réactions de transfert **de ligands** : par exemple, le transfert d'ion thiocyanates SCN^- entre les couples $\text{Cu}(\text{SCN})^+/\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}/\text{Fe}^{3+}$:



- Les réactions de transfert **d'ions métalliques** : par exemple, transfert d'ions Fe^{3+} entre les couples complexes/ligand $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}/\text{SCN}^-$ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



Traditionnellement, les réactions de complexation sont envisagées sous le premier aspect : réactions entre couples complexe/ion métallique avec transfert de ligand.

Les réactions de dissociation dans l'eau

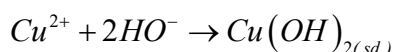
En solution dans l'eau, les complexes donnent lieu à la réaction de dissociation (ou demi-réaction de transfert de ligand) : $\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$

Pour simplifier l'écriture, nous n'avons pas fait figurer des ions.

Exemple : $\text{Cu}(\text{SCN})_{(aq)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + \text{SCN}_{(aq)}^-$

Les couples précipité-anion ou précipité-cation

Les ions cuivre (II) en milieu basique donnent un composé ionique solide. L'hydroxyde de cuivre (II) :

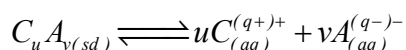


Une phase solide apparaît qui coexiste avec la solution : on l'appelle un **précipité**.

Les précipités sont souvent des composés ioniques solides de formule $C_uA_v(sd)$; ils se composent d'un cation métallique $C^{(q^{+})+}$ et d'un anion $A^{(q^{-})-}$.

Exemples: $Al_2(SO_4)_{3(sd)}$; $AgCl$; $Ag_3PO_{4(sd)}$ et $Cu(OH)_{2(sd)}$.

Placé dans l'eau, un composé ionique neutre ne se dissout pas totalement mais donne lieu à l'équilibre de dissolution :



La neutralité du composé ionique se traduit par la relation : $u \times q^{+} = v \times q^{-}$

La grandeur qui exprime l'aptitude d'un précipité à se dissoudre dans l'eau est la **solubilité** : plus C_uA_v est soluble dans l'eau, plus la réaction de dissolution est avancée.

Remarque : Différences entre un complexe et un précipité.

Complexe : métal et ligand liés par une liaison covalente (partage d'électrons entre les deux centres).

Précipité : cations et anions liés par une interaction électrostatique. Pas de mise en commun d'électrons.

Dans les sujets, les complexes sont généralement solubles dans l'eau, les sels sont solides.

Les couples réducteur-oxydant

Définition

Une oxydation est une perte d'électrons : une substance est oxydée lorsqu'elle perd des électrons. Un oxydant est un corps accepteur d'électrons.

Une réduction est un gain d'électrons ; une substance est réduite lorsqu'elle gagne des électrons. Un réducteur est un corps donneur d'électrons.

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction de transfert d'électrons entre deux couples appelés couples d'oxydo-réduction.

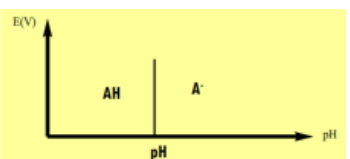
Les couples d'oxydoréduction sont traditionnellement représentés l'oxydant (ou accepteur) en premier et le réducteur (ou donneur) en second : Cu^{2+}/Cu plutôt que Cu/Cu^{2+} et les demi-équations sont écrites dans le sens de la réduction.

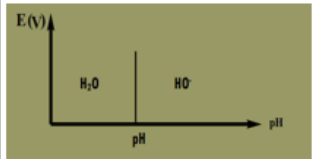
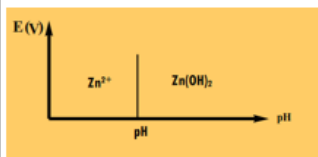
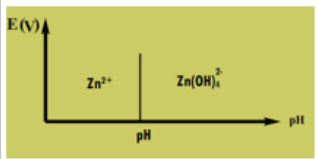
Les réactions d'oxydo-réduction

L'eau intervient dans deux couples redox :

- $O_{2(g)} / H_2O$: $O_{2(g)} + 4H^{+} + 4e^{-} = H_2O$
- $H_2O / H_{2(g)}$: $2H_2O + 2e^{-} = H_{2(g)} + 2HO^{-}$ ou bien $2H^{+} + 2e^{-} = H_{2(g)}$

Caractéristiques des différents types de réactions

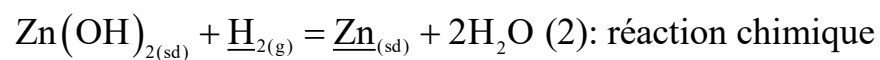
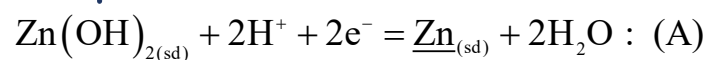
	Différents type d'équilibres	Constante d'équilibre	$pH = -\log_{10}([H^+])$	Domaines de prédominance ou d'existence
Réaction quelconque	$v_A A + v_B B = v_C C + v_D D$	$K_T^{\ominus} = \frac{a_D^{v_D} \times a_C^{v_C}}{a_A^{v_A} \times a_B^{v_B}}$		
Réaction acide-base	$AH_{(aq)} = H_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$	$K_A = \frac{[A^-] \times [H^+]}{[AH]}$	$pH = pK_A + \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$	
Réaction acide-base	$AH_{(sd)} = H_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$	$K_A = [A^-] \times [H^+]$	$pH = pK_A + \log_{10}([A^-])$	

	Différents type d'équilibres	Constante d'équilibre	$pH = -\log_{10}([H^+])$	Domaines de prédominance ou d'existence
autoprotolyse de l'eau	$H_2O = H_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$	$K_e = [HO^-] \times [H^+]$	$pH = pK_e + \log_{10}([HO^-])$	
dissociation de précipité	$MA_{(sd)} = M_{(aq)} + A_{(aq)}$ $Zn(OH)_{2(sd)} = Zn^{2+} + 2HO^-$	$K_s = [M] \times [A]$ $K_s = [Zn^{2+}] \times [HO^-]^2$	$pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}([Zn^{2+}]))$	
Réaction de formation d'un complexe	$M_{(aq)} + nL_{(aq)} = ML_{n(aq)}$ $Zn^{2+} + 4HO^- = [Zn(OH)_4]_{(aq)}^{2-}$	$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \times [L]^n}$ $\beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}] \times [HO^-]^4}$	$pH = pK_e + \frac{1}{4} \times \left(p\beta_4 + \log_{10} \left(\frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}]} \right) \right)$	

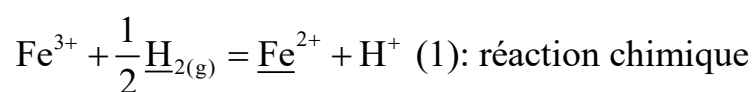
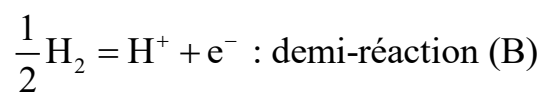
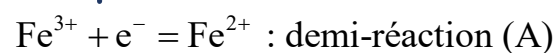
Pour une réaction d'oxydo-réduction : $n_2 \alpha_1 Ox_1 + n_1 \beta_2 Red_2 = n_2 \beta_1 Red_1 + n_1 \alpha_2 Ox_2$

L'enthalpie libre standard s'écrit : $\Delta_r G^{\ominus} = -n \times F \times E^{\ominus}$

Avec n est le nombre d'électrons échangés et $E^{\ominus}$ la force électromotrice standard.

Exemple 1 :

$$\Delta_r G_2^\ominus = -2 \times F \times E_{(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn})}^\ominus$$

Exemple 2 :

$$\Delta_r G_1^\ominus = -F \times E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\ominus$$

