

Acido-basique
complexation
solubilité.

Les Équilibres en solution aqueuse

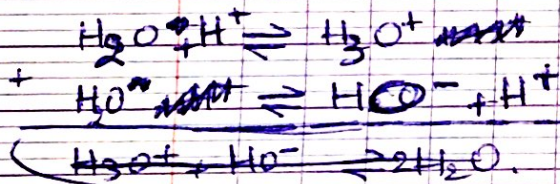
1) Les Équilibres acido-basiques: AH^+/A

1) Définitions:

- Acide: céder un proton H^+ (en réalité c'est H_3O^+)
- Base: capter un proton H^+ (H_3O^+)
- Ampholyte: une espèce chimique qui peut jouer le rôle d'acide et de base
- ↳ L'eau est un solvant amphotère.

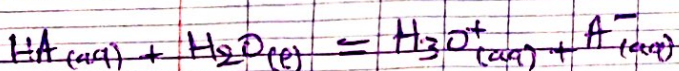
• Réaction de transfert de proton: c'est la réaction acido-basique entre 2 couples.

• Réaction d'autoprotolyse de l'eau:
↳ c'est la réaction entre les deux couples H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .



↳ La réaction: $2H_2O = H_3O^+ + HO^-$ a lieu dans toute réaction. On lui associe la constante d'équilibre K_e (Produit ionique): $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$ à 298 K, $K_e = 10^{-14}$.

• constante d'acidité, K_a : le quotient réactionnel à l'équilibre de la réaction d'un acide sur l'eau.



↳ $pK_a = -\log K_a$

et on note $pK_a(HA/A^-)$.

↳ On retient: $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$

et $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$.

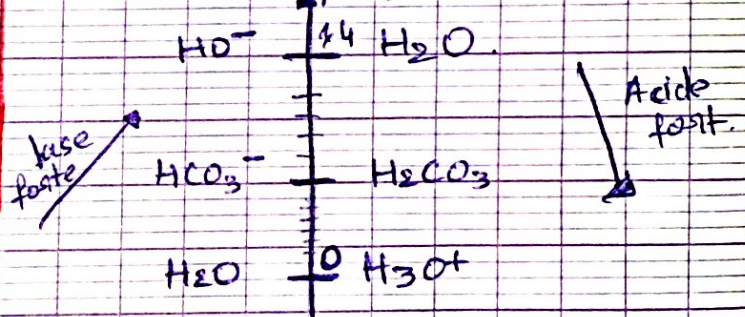
• Acide fort: acide qui réagit totalement avec l'eau. Le taux d'avancement de la réaction $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ est égal à 1, ou $pK_a(HA/A^-) = 0$.
↳ Un acide fort n'existe pas dans l'eau, et sa base est indifférente dans l'eau.

↳ L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

• Base forte: de même on définit une base forte ($pK_a = 14$).

↳ L'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

Bases \uparrow pK_a Acides



• Relation d'Henderson:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

• Rmq: si on cherche à trouver la composition finale d'un élément, on calcule tout d'abord K_0 la constante d'équilibre (ici par $K_a(AH/A^-)$ ainsi que $\alpha_{initial}$ pour pouvoir déterminer le sens d'évolution. Après on trace le tableau de variation descriptif de l'évolution du système.

• Solution tampon: c'est une solution telle que son pH varie peu lors de :

1 - Une dilution modérée

2 - Ajout modéré d'un acide ou d'une base

→ et c'est le composé d'un acide faible et sa base conjuguée dans des proportions semblables.

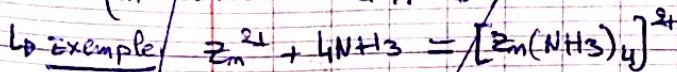
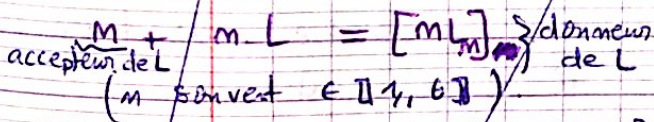
II) Les équilibres de complexation :

• Complexe, c'est un édifice polyatomique soluble dans l'eau qui résulte de l'association d'un élément central noté M (cationique ou neutre) et d'un ou plusieurs ligand(s) noté(s) L (anionique(s) ou neutre(s)).

↳ M est souvent un métal appelé le centre métallique, qui joue le rôle d'acide de Lewis (capable de capter un ou plusieurs doublet(s) d'électrons car il possède au moins une lacune électronique).

↳ L est dit une base de Lewis c-à-d qu'il peut céder un ou plusieurs doublet(s) d'électrons.

• La réaction de formation d'un complexe :



• Rmq1 il faut se rappeler des choses comme ligand monodentate (un seul doublet d'électrons donc une seule liaison avec le centre métallique), bidentate, ainsi que l'indice de coordination (le nombre total des liaisons entre met et L, c'est $m \times$ le nombre des doublet d'électrons que possède L , par exemple, m si L est monodentate, $2m$ si L est bidentate, etc.)

• Constante de formation globale

→ il s'agit de la constante d'éq de la réaction, $M + mL = ML_m$

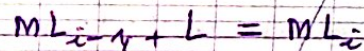
$$\beta_m = \frac{[ML_m]_e}{[M]_e \cdot [L]_e^m}$$

↳ plus β_m est grande, plus le complexe est stable.

↳ la réaction inverse est appelée la réaction de dissociation du complexe

• Constantes successives de formation

→ ce sont les $K_{f,i}$, constante d'éq de la i ème formation :



$$K_{f,i} = \frac{[ML_i]_e}{[ML_{i-1}]_e \cdot [L]_e}$$

→ De m on définit les constantes successives de dissociation :

$$K_{d,i} = \frac{1}{K_{f,i}} \quad \text{et} \quad pK_{d,i} = -\log K_{d,i}$$

• Relation entre β_m et $K_{f,i}$

$$\beta_m = \prod_{i=1}^m K_{f,i}$$

• Rmq1 pour faire des approximations sur un réactif limitant, il faut vérifier si $K^0 > 10^3$ (réaction totale).

III) Les Equilibres de solubilité:

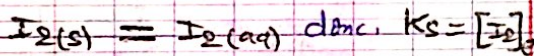
• La solubilité: Le nombre maximal de la quantité de matière de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant (ici l'eau) à une température donnée. Elle s'exprime généralement en mol.L^{-1} ou g.L^{-1} .

↳ Exemple: NaCl(s) (ou sel) a pour solubilité à 25°C : 357 g.L^{-1}

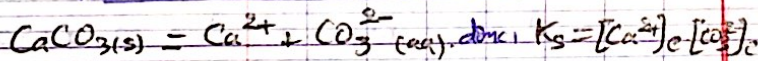
• Produit de solubilité: (K_s)

→ c'est la constante d'Eq. associée à la réaction de mise en solution de soluté

↳ Cas d'un solide moléculaire:



↳ Cas d'un solide ionique:

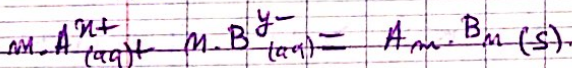


• Calculs de la solubilité dans l'eau pure:

↳ Il faut, pour utiliser la relation de Guldberg et Waage ($Q_{r, \text{Eq}} = K^\circ$), que les solutions soient saturées. (condition très vérifiée)

• Condition de précipitation:

→ Considérons la réaction de formation de $A_m B_n$ suivante:



↳ Sa constante d'équilibre est:

$$K^\circ = 1/K_s$$

↳ La condition de formation du précipité $A_m B_n$ est $Q_{r, \text{Eq}} > K^\circ$

soit $[A^{n+}]_0^m \cdot [B^{m-}]_0^n \geq K_s$

• Solution saturée: On dit qu'une solution est saturée lorsque à toute solution dans laquelle s'est formé un précipité

↳ ~~si $Q_{r, \text{Eq}} > K^\circ$ soit la sol~~

↳ En considérant la réaction précédente, si $Q_{r, \text{Eq}} < K^\circ$, alors la solution obtenue à l'état final est dite saturée.

• Domaine d'existence: Voir les diagramme pL prochainement.

• Facteurs influençant la solubilité:

↳ Effet de température:

→ On a d'après la relation de Van't Hoff: $\frac{d \ln(K_s)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$

→ si $\Delta_r H^\circ > 0$ (endothermique)

alors $T \uparrow \Rightarrow K_s \uparrow \Rightarrow s \uparrow$

(car en général: $s \propto K_s$)

→ si $\Delta_r H^\circ < 0$ (exothermique)

alors $T \uparrow \Rightarrow K_s \downarrow \Rightarrow s \downarrow$

↳ Effet d'ion commun:

→ Il s'agit de voir comment évolue la solubilité d'un élément chimique dans une solution contenant déjà l'un de ses ions constitutifs.

⇒ Exemple: $\text{AgCl(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

• La solubilité de cette Eq. dans l'eau est $s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

• Dans une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) à la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

	$\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$		
Z.I	mo	0	C.V
E.F	mo - s' V P	s' V	C.V + s' V

On trouve à l'équilibre: $s' = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

→ Donc la solubilité diminue.

Diagrammes de prédominance et d'existence

I) Pour les espèces acido-basiques:

• Prédominance: A prédomine B si

$$[A] > [B]$$

• majorité: A est majoritaire devant B si

$$[A] > 10 \cdot [B]$$

• Tracé du diagramme de prédominance:

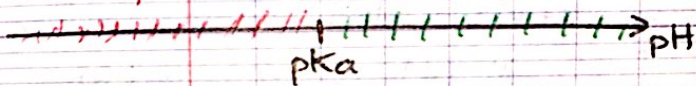
→ Il s'agit de tracer la prédominance de chaque espèce en fct de pH

→ Cas d'un monoacide:

soit un couple acide/base: AH/A⁻

AH prédomine

A⁻ prédomine

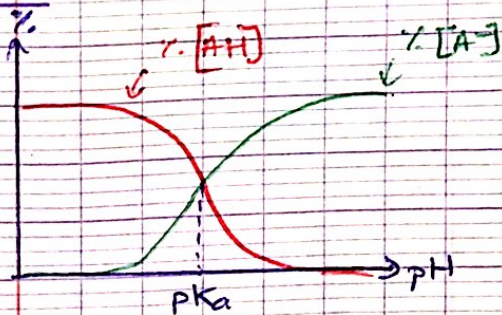


→ À la frontière (c-à-d pH = pKa), on suppose que il y a égalité entre les concentrations ainsi que la relation de Guldberg et Waage soit vérifiée.

• Courbe de répartition des espèces:

→ Il s'agit de représenter le % de chaque espèce en fct du pH.

• Cas monoacide:



Quand $[AH] = [A^-]$, on a $pH = pKa$

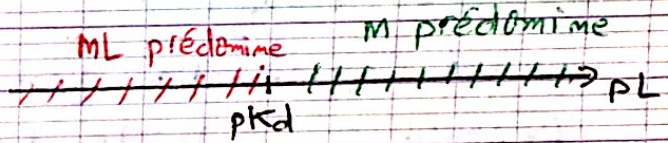
II) Pour les complexes:

• Diagramme gradué en pL = -log[L]:

→ Il s'agit de faire l'analogie avec les diagrammes acido-basiques en pH. Pour cela, on obtient par analogie avec la relation d'Henderson, la relation, pour un seul complexe monocoordiné (M accepte un seul L monodente):

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]_e}{[ML]_e}$$

→ On obtient ainsi le diagramme



→ Lorsqu'il y a formations successifs des complexes, on superpose les diagrammes allant de ML_m vers M.

• Cas d'un seul complexe polycordiné:

→ Il faut très trouver pL à la frontière (c-à-d qd $[M] = [ML_m]$) et ainsi on met ML_m à gauche et l'autre à droite.

III) Pour un précipité: (ici, on parle de diagramme d'existence d'un précipité et non de prédominance).

• Diagramme d'existence: On précise très en fct de quoi on trace ces diagrammes.

Titration

Exemple du précipité $AgCl(s)$:

→ On met dans une solution $(Ag^+ + NO_3^-)$ de concentration C_0 . On ajoute un peu de $(Na^+ + Cl^-)$ concentré, sans variation du volume. On doit déterminer $[Cl^-]_{pr}$ à laquelle on aura appaition du 1^{er} grain de $AgCl(s)$.

→ La réaction s'écrit: $Ag^+ + Cl^- = AgCl$

→ On considère le 1^{er} grain présent pour qu'on puisse appliquer la relation de Guldberg Waage: $Q_{réq} = K^0 = 1/K_s$

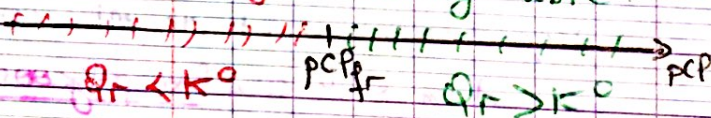
$$\Rightarrow \frac{1}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]_{pr}} = \frac{1}{K_s}$$

→ On fait l'approximation $[Ag^+] \approx C_0$

On obtient ainsi $[Cl^-]_{pr}$ et donc pCl_{pr}

→ Le diagramme se trace:

Existence de $AgCl$. Ion Ag^+ libre



A la valeur de pCl à la frontière dépend de C_0 . Donc on doit toujours refaire le calcul.

Cas d'un hydroxyde amphotère:

→ Voir papier imprimé.

I) Définition:

→ Le titrage est un dosage destructif c-à-d reposant sur une réaction chimique.
→ Il est rapide (réaction acido-basique, complexation, précipitation), totale et unique.

→ d'Équivalence: Considérons la réaction de titrage: $\alpha(A) + \beta(B) = \text{produits}$

→ L'équivalence est le point du titrage pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques. Donc, à l'équivalence

$$\frac{M_0(A)}{\alpha} = \frac{M_0(B)}{\beta}$$

$$\Rightarrow \frac{C_A \cdot V_A}{\alpha} = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{\beta}$$

II) Titrages conductimétriques:

→ Il faut pas oublier de repérer tous les ions présents dans la solution y compris les ions spectateurs.
→ On trace la courbe: $\sigma = f(V)$.