

RISA : Réactions Ioniques en Solution Aqueuse (12 H)

PROGRAMME D'ENSEIGNEMENT

Chapitre I :

GENERALITES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

Chapitre II :

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

Chapitre III :

OXYDO-REDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

Chapitre IV:

EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE EN SOLUTION AQUEUSE

Chapitre V :

COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE

BIBLIOGRAPHIE :

- Fouad CHOUAIB, Anne-Marie HUNTZ, Claudine LARCHER, Jean-Pierre MICHAUT, *Thermodynamique et Equilibres Chimiques*, De Boeck-Wesmael, Bruxelles, 1994
- Stéphane MATHE, *Chimie des solutions*, DUNOD, Paris, 2017
- Danielle BAEYENS-VOLANT, Pascal LAURENT, Nathalie WARZEE, *Chimie Générale Chimie des Solutions*, DUNOD, Paris, 2014
- Frédéric RAVOMANANA, *Chimie Générale UE 1*, 3è édition EdiScience, Paris 2010
- Marie Lorène GODDARD, *Chimie Générale UE 1, hachette supérieur, Paris, 2010*

Chapitre I : GENERALITES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

I – LA SOLUTION AQUEUSE

1/ Définition

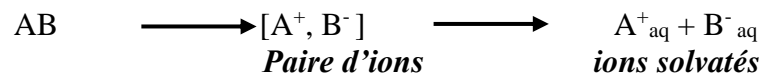
Solution = mélange homogène (1 seule phase) :

- le *solvant*, constituant majoritaire
- le(s) *soluté(s)*, dissous dans le solvant

Solution aqueuse ⇒ solvant = *Eau* = H_2O

Dissociation en solution aqueuse

Ionisation du soluté puis dispersion dans l'eau sous forme d'ions



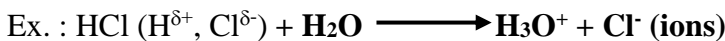
Solutés dans la solution aqueuse

✓ **Electrolytes** ⇒ génèrent des ions en solution par dissolution :

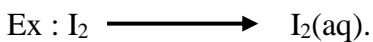
- **les électrolytes vrais** préexistence des ions avant mise en solution (**composés ioniques**).

Ex : les cristaux ioniques (Na^+ , Cl^-).

- **les électrolytes potentiels** Production d'ions par *hydrolyse* (**composés moléculaires à liaisons polarisées**).



- **Les non électrolytes** faiblement dissous à l'état de molécules.



NB : Préparation de solution d'iode par complexation de I_2 par des ions I^- selon :



II - ETUDE QUANTITATIVE DES SOLUTIONS AQUEUSES

II-1 Quantité de matière d'un soluté

Elle s'exprime :

- Nombre de moles ou en masse (nombre de gramme)

Nombre de moles : $n = \frac{m}{M}$

← masse (g)

← masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)

- Nombre d'équivalent

A (acide, base, oxydant ou réducteur, ...), engagé dans **une demi-équation** supposée totale :

$A \rightarrow Y \pm \beta p$ ($p = \text{particule} = \text{électron ou ion} \dots$) **$p = \text{particule réactive}$**

soluté	1/2 équation
Acide	$AH_n + nH_2O \longrightarrow A^{n-} + n H_3O^+$
Base	$B + n H_3O^+ \longrightarrow (BH_n)^{n+} + n H_2O$
	$B(OH)_n \longrightarrow B^{n+} + n (OH^-)$
Oxydant	$Ox + n e^- \longrightarrow Red$
Réducteur	$Red \longrightarrow Ox + n e^-$
Sel	$AmBn \longrightarrow A^{m+} + B^{n-}$

Définition : l'équivalent d'un soluté (β) et **le nombre de moles de particules réactives captées ou cédées par une mole** de celui-ci.



- Relation entre nombre de moles, masse et nombre d'équivalents

$A \rightarrow Y + \beta p$

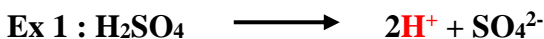
1 mole de A = M_A libère β moles de p

1 mole de A (M_A) équivaut (correspond) β éq. de A

$$\Leftrightarrow 1 \text{ éq de A} = \frac{1 \text{ mole de A}}{\beta} = \frac{M_A}{\beta}$$

$\Leftrightarrow n_A \text{ moles de A équivaut } (n_A \cdot \beta) \text{ éq. de A}$

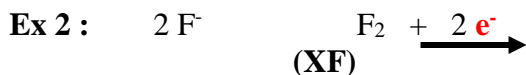
$$n_{\text{éq}A} = \beta \cdot n_A = \beta \cdot \frac{m_A}{M_A}$$



1 mole de H_2SO_4 libère 2 moles de H^+ $\beta = 2$

1 mole de H_2SO_4 équivaut (correspond) 2 éq. de H_2SO_4

$$n_{\text{éq}}(H_2SO_4) = 2 \cdot n_{H_2SO_4} = 2 \cdot \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}}$$



2 moles de F^- libèrent 2 moles de e^-

1 mole de F^- libère 1 moles de H^+ $\beta = 1$

$$n_{\text{éq}}(F^-) = n_{F^-} = \frac{m_{XF}}{M_{XF}}$$

Exercice d'application 1**II-2 Concentrations des solutions aqueuses électrolytiques**

Concentration d'un soluté dans une solution : **Quantité de soluté par unité de volume ou par unité de masse de solution ou par unité de masse du solvant.**

Autre : **proportion de soluté** (masse(%), nombre de moles (fraction molaire)) dans une solution.

1/ - CONCENTRATIONS RAPPORTEES A L'UNITE DE VOLUME DE SOLUTION

a) Titre ou Concentration pondérale

$$t_A = \frac{\text{masse de A}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_A}{V} \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

masse de A :

$$m_A = t_A \cdot V$$

b) Concentration molaire volumique ou Molarité

$$[A] = \frac{\text{nombre de moles de A}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_A}{V}$$

(mol.L⁻¹ ou M)

nombre de moles de A est :

$$n_A = [A] \cdot V$$

c) Normalité

La *normalité* notée N_A

$$N_A = \frac{\text{nombre d'équivalent-gramme de A}}{V_{\text{solution}}}$$

(éq-g.L⁻¹ ou N)

nombre d'équivalent-gramme de A :

$$n_{\text{eq-g A}} = N_A \cdot V$$

I-3-d/ - Relation entre les différentes expressions de la concentration

$$n_{\text{éq-g de A}} = \beta \cdot n_A = \beta \cdot m_A / M_A \Rightarrow$$

$$N_A = \varepsilon \cdot C_A = \beta \cdot t_A / M_A$$

2/ - CONCENTRATIONS RAPPORTEES AU NOMBRE DE MOLES OU A LA MASSE DE SOLVANT OU DE SOLUTION

a/ - La Molalité

$$\text{molalité de A} = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{masse de solvant}} \quad (\text{mol.kg}^{-1}).$$

b/-La fraction molaire

$$x_A = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{nombre total de moles}} \quad (\text{sans dimension})$$

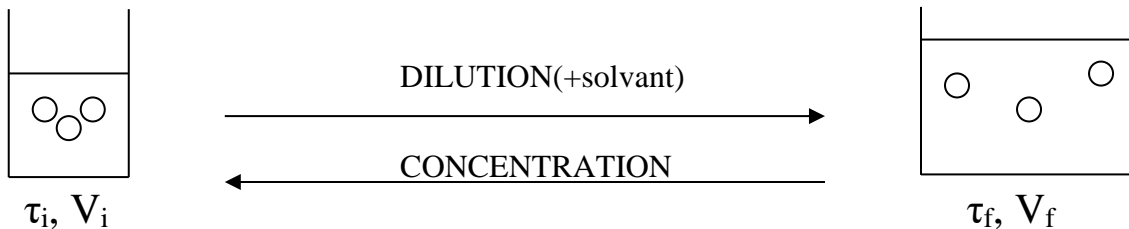
Remarque : $\sum x_i = 1$ y compris le solvant

c/-Le pourcentage en masse

$$\% \text{ de A} = \frac{\text{masse de A}}{\text{masse de solution}} \times 100 \quad (\%)$$

EXERCICES D'APPLICATION 2

3/ - DILUTION DES SOLUTIONS



NB : τ = normalité ou molarité ou titre pondéral

Equation de conservation de la quantité de soluté:

$$\tau_i \cdot V_i = \tau_f \cdot V_f$$

On définit K, le facteur de dilution, tel que :

$$K = \frac{V_f}{V_i} = \frac{\tau_i}{\tau_f} > 1$$

EXERCICE D'APPLICATION 3:

4/ - MELANGE DE SOLUTIONS**4-1- les solutés ont même fonction chimique**

Acides entre eux, bases entre elles (NaOH et KOH)

On définit une normalité de mélange :

$$N_{mél} = \frac{\sum_i N_i V_i}{\sum_i V_i}$$

$$N_{mél} = \frac{\sum_i n_{éq}(i)}{V_{total}}$$

Remarque : on ne peut définir ni molarité de mélange ni concentration pondérale de mélange car chaque molécule conserve son individualité.

4-2- les solutés n'ont pas même fonction chimiquea) **les solutés ne réagissent pas**

Ce cas s'apparente à une dilution. Ex : NaOH et NaCl

b) **les solutés interagissent**

La normalité de la solution est donnée par celle du corps en excès. Exemple des Solutés A (excès) et B :

$$N_{mél} = N_{corps\ en\ excès} = \frac{N_A \cdot V_A - N_B \cdot N_B}{V_A + V_B}$$

$$N_{mél} = N_{corps\ en\ excès} = \frac{n_{éq}(A) - n_{éq}(B)}{V_{total}}$$

Si $N_{mél} = 0 \longrightarrow N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$ ou $n_{éq}(A) = n_{éq}(B)$ On dit qu'il y a **neutralisation**.**Exercice d'application 4****II-3/ Dissociation des électrolytes en solution aqueuse****Concentration analytique :** concentration initiale du soluté (avant dissociation)**II-3-1 Electrolytes forts**- Electrolytes forts dissociés totalement en ions en solution aqueuse**Exemple :** $NaCl \Rightarrow$ **BILAN DE MATIERE**

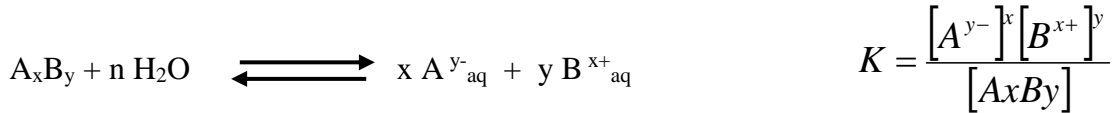
Equation de dissociation	$NaCl$	\longrightarrow	Na^+	+	Cl^-
Etat initial	C_0		0		0
Etat final	0		C_0		C_0

II-3-1 Electrolytes faibles

- Electrolytes faibles : dissociation partielle en solution aqueuse

LOI D'ACTION DE MASSE(cours de thermodynamique)

a/ - Constante d'équilibre de dissociation d'un électrolyte faible



Loi de GULBERT et WAAGE.

Ici : **activité = concentration** **K = f(température) ; +K élevé l'électrolyte est fort**

2/ - Coefficient de dissociation d'un électrolyte faible

Coefficient de dissociation (α), = fraction dissociée

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées à l'équilibre}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{C_d}{C_0}$$

$$0 < \alpha \leq 1.$$

⇒ en mol : **$n_d = \alpha \cdot n_0$**

⇒ concentration : **$C_d = \alpha \cdot C_0$**

3/ - Relation entre α et K

Pour x = y = 1

	AB	+	n H ₂ O		A ⁻ _{aq}	+ B ⁺ _{aq}
Etat initial	C ₀				0	0
Equilibre	C ₀ - $\alpha \cdot C_0$				$\alpha \cdot C_0$	$\alpha \cdot C_0$
	C ₀ (1 - α)				$\alpha \cdot C_0$	$\alpha \cdot C_0$

Expression K en fonction de α et de C₀ :

$$K = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

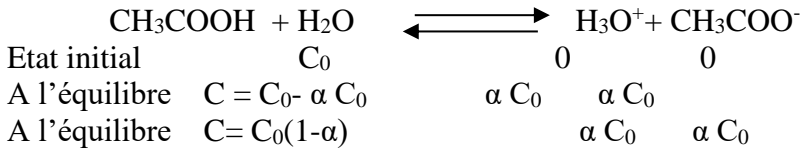
⇒ C₀α² + Kα - K = 0 :

$$\alpha = \frac{-K + (K^2 + 4C_0K)^{1/2}}{2C_0}$$

Remarque : lorsque C₀ → 0, $\frac{\alpha}{1 - \alpha} \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 1$: **Loi de dilution d'OSTWALD.**

NB: Plus la solution est diluée (C₀ faible), plus α est élevé ; à dilution infinie, α tend vers 1 (dissociation totale).

Ex : $\text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow$ **BILAN DE MATIERE**



EXERCICE APPLICATION 5

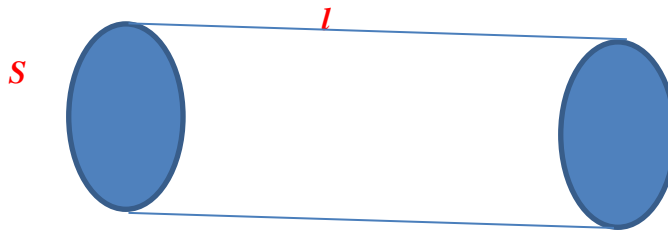
II-4/ Conductivité des solutions électrolytiques

Conductimétrie permet de mesurer les propriétés conductrices d'une solution électrolytique.

Quelques grandeurs caractéristiques des électrolytes

RAPPEL : Fil de longueur l , de section S et de Résistivité ρ

(voir cours d'électricité)

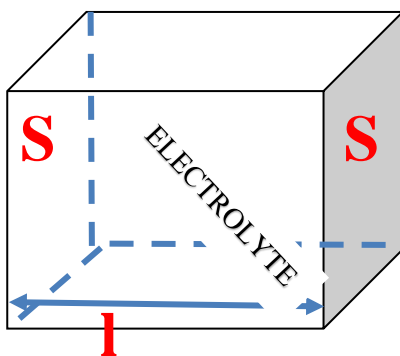


Résistance :

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Principe des mesures conductimétriques: Mesure de la résistance (R_c) de la solution piégée entre les plaques parallèles (les électrodes) de la cellule de mesure (cellule conductimétrique).

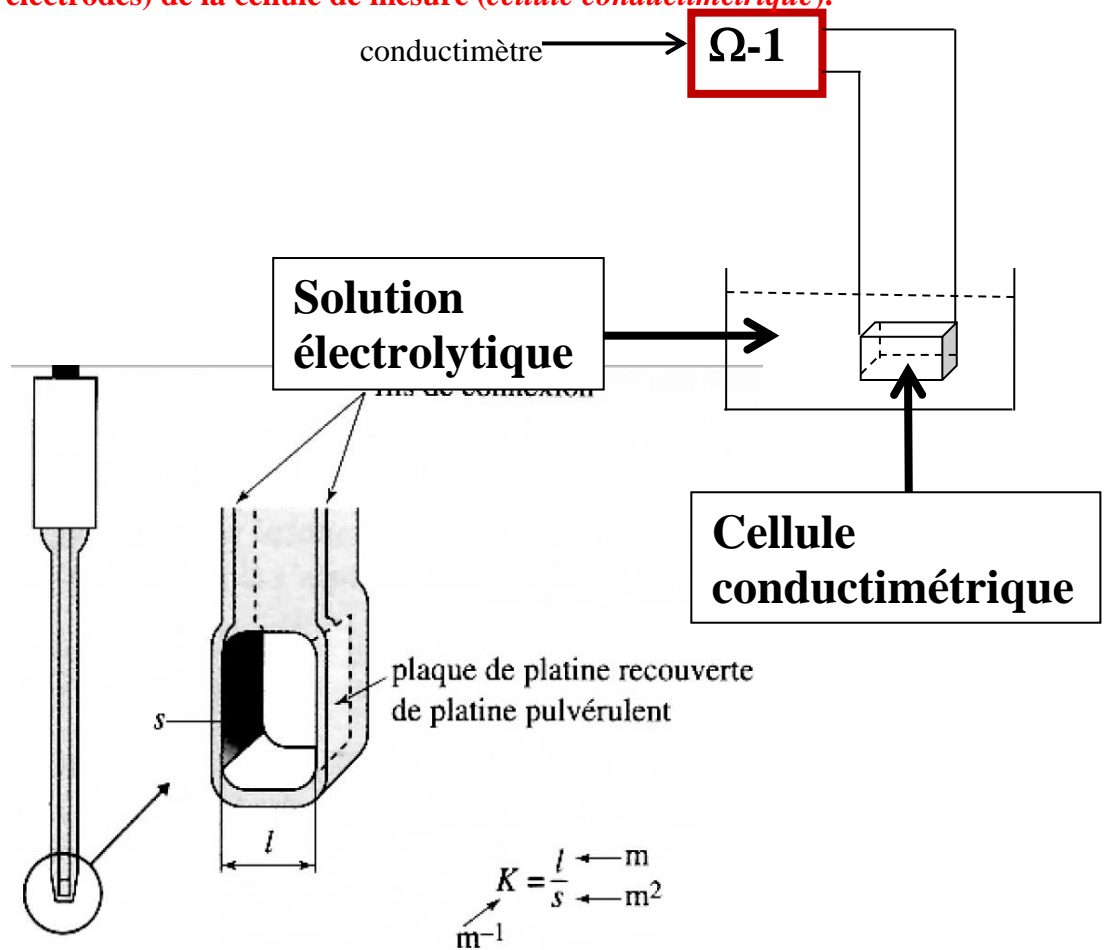
➤ *Résistance* de la solution



$$R_c = \rho_{sol} \frac{l}{S}$$

ρ_{sol} est la *résistivité* de la solution

Principe des mesures conductimétriques: Mesure de la résistance (R_c) de la solution piégée entre les plaques parallèles (les électrodes) de la cellule de mesure (cellule conductimétrique).



➤ **Constante de cellule** : $k = \frac{l}{S}$ caractéristique de la cellule.

➤ **Conductance G** de la solution : $G = \frac{1}{R_c}$ en $\Omega^{-1} = S$

(Siemens)

Sous-unités : $1mS = 10^{-3} S$; $1\mu S = 10^{-6} S$

Conductivité ionique ou **conductivité** solution : $S.m^{-1}$ → $\sigma = \frac{1}{\rho_{sol}} = \frac{l}{R_c S} = \frac{k}{R_c}$ ⇒

$\sigma = k.G$

NB : k déterminée par mesure de G d'un électrolyte étalon dont on connaît σ

Remarque : les mesures de G sont sensibles à la température ; **réceptacle thermiquement isolé.**

➤ **Conductivité molaire Λ d'un électrolyte seul en solution**

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_0}$$

C_0 : concent analytique de l'électrolyte

mol.m^{-3}

NB : si C_0 en mol l^{-1} :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{1000.C_0}$$

$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

mol.l^{-1}

Remarque :

A dilution infinie ($C_0 \rightarrow 0$) \Rightarrow

$$\Lambda \rightarrow \Lambda^\circ$$

Λ° , conductivité molaire, à dilution infinie ou à **concentration nulle**.

N.B. : on peut calculer le coefficient de dissociation de l'électrolyte faible par :

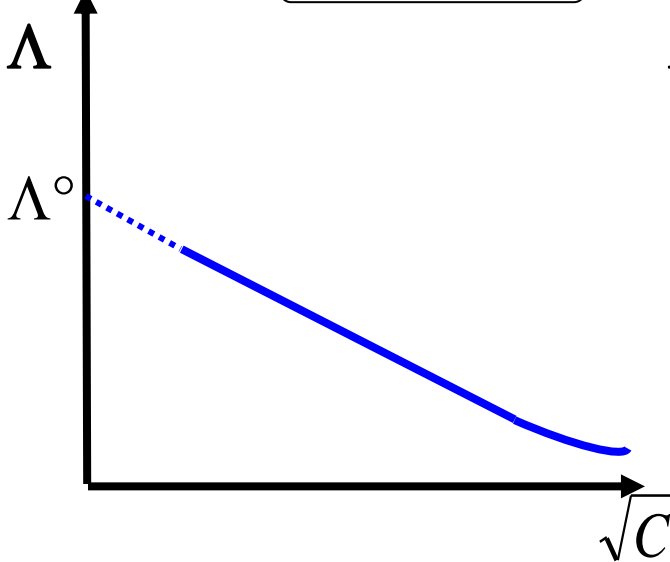
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$$

EXERCICES APPLICATION 6

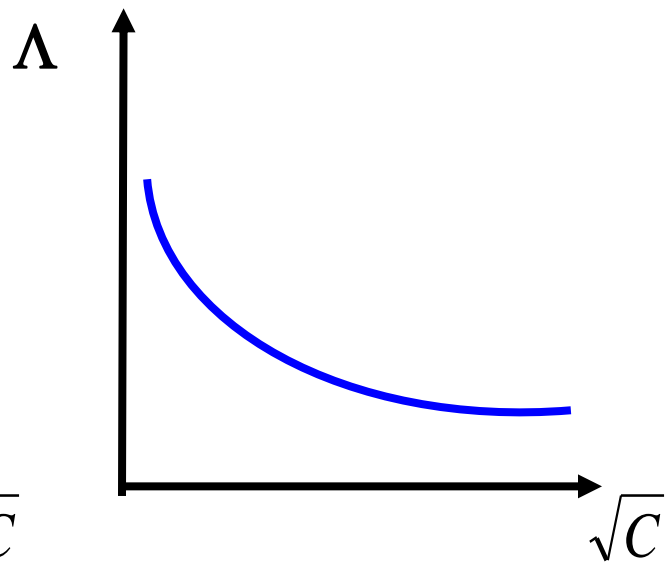
II-4-3/ - Loi de KOHLRAUSCH

Elle exprime la variation de la conductivité molaire d'un électrolyte en fonction de la concentration analytique C_0 :

$$\Lambda = cte - a\sqrt{C} \text{ avec } a > 0.$$



a) Electrolyte fort



b) Electrolyte faible

Electrolytes forts : (Λ°) est obtenu par extrapolation à dilution infinie ($C \rightarrow 0$).

Electrolytes faibles : On a recours au calcul à partir des λ°_i des cations et des anions déterminés pour les électrolytes forts.

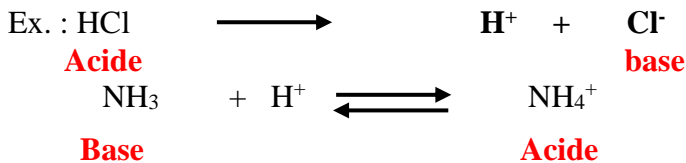
III - LES DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

Echange de particules (ions ou molécules) entre **Donneur** et **Accepteur**

III-1-/ REACTIONS ACIDE-BASE (Bronsted)

La particule échangée est le **proton H⁺**

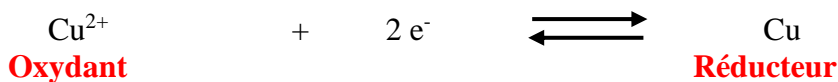
Donneur : acide ; **Accepteur** : base



III-2/- RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Particule échangée : **l'électron**

Donneur : réducteur; **Accepteur** : oxydant

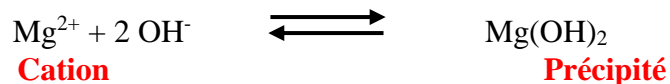


III-3/-RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

Particule échangée : **un anion**

Donneur : précipité ;

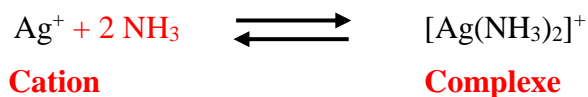
Accepteur : Cation



III-4/-RÉACTIONS DE COMPLEXATION

Particule échangée : **un anion ou une molécule neutre (ligand ou complexant)**

Donneur : complexe ; **Accepteur** : Cation ou Atome neutre

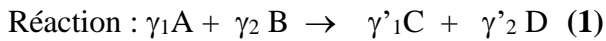


TYPES DE REACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

Type de réaction :	Donneur :	Accepteur :	Particule d'échange :
Acide-base	Acide	Base	H ⁺
Complexation	Complexe	Cation métallique	Ligand
Oxydoréduction	Réducteur	Oxydant	e ⁻
Précipitation	Précipité	Cation métallique	Anion

REMARQUES:

- Un donneur ayant cédé sa particule devient accepteur : on parle de **couple Donneur-Accepteur** ou d'**espèces conjuguées**.
- Une espèce **à la fois donneur et accepteur** est un **ampholyte** ou une **espèce amphotère**.

IV- LA REACTION CHIMIQUE-STOÛCHIOMETRIE

A et B : réactifs **C et D : produits**

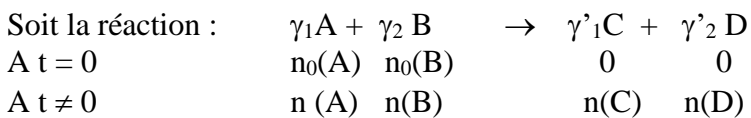
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma'_1$ et γ'_2 : **coefficients stœchiométriques**



$$\gamma_1 = 1 \text{ et } \gamma_2 = 3 ; \quad \gamma'_1 = 1 \text{ et } \gamma'_2 = 3$$

IV-1-/ Bilan de matière - Rapport stœchiométrique des réactifs

IV-1-1)- Bilan de matière



IV-1-2)- Rapport stœchiométrique des réactifs

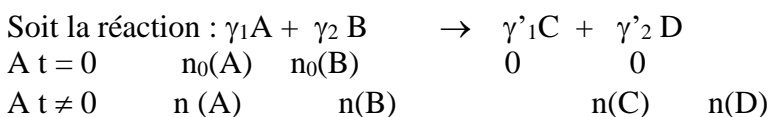
$$s = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{nombre de moles de B}} = \frac{n_0(A)}{n_0(B)}$$

si $s = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$: Conditions stœchiométriques

Si $s \neq \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ Conditions non stœchiométriques ; **Un des réactifs est en défaut : le réactif limitant.**
L'autre réactif est en excès.



A est le réactif limitant si $\frac{n_0(A)}{\gamma_1} < \frac{n_0(B)}{\gamma_2}$

Exercice d'application 7 :**IV-2-/ Avancement de la réaction (ξ).**

Au cours de l'évolution de la réaction, on peut écrire les relations suivantes :

$$\xi = \frac{n(A) - n_0(A)}{-\nu_1} = \frac{n(B) - n_0(B)}{-\nu_2} = \frac{n(C)}{\nu_1} = \frac{n(D)}{\nu_2}$$

En divisant par le volume V du réacteur, on obtient :

$$x = \frac{[A] - [A]_0}{-\nu_1}$$

Les grandeurs ξ et x sont appelées respectivement **avancement de la réaction** et **avancement volumique de la réaction**

Exercice d'application 8 :

IV-3-/ Avancement maximum

Le réactif limitant est celui qui disparaît en 1er ; l'avancement final par rapport au réactif limitant est égal à l'avancement maximal.

$$\xi_f = \xi_{\max}$$

Si A est le réactif limitant (ou réactif en défaut) : $\xi_{\max} = \frac{n_0(A)}{\nu_1}$ ou $x_{\max} = \frac{[A]_0}{\nu_1}$

Exercice d'application 9 :

IV-4-/ Taux de conversion (τ).

Rapport du nombre de moles du réactif transformé (ou ayant réagi) au nombre de moles initiales de ce réactif.

Pour 1 réactif A :

$$\tau_A = \frac{n_0(A) - n(A)}{n_0(A)} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0}$$

Si A est le réactif limitant :

$n(A) = 0$, à la fin de la réaction supposée totale $\Rightarrow \tau_{A, \max} = 1$

Exercice d'application 10 :

IV-5-/ Rendement r de la réaction.

On l'exprime en général par rapport à un produit.

$$r = \frac{\text{quantité de produit obtenue à l'équilibre à la fin de la réaction}}{\text{quantité théorique de produit obtenue par disparition du réactif limitant}}$$

Exercice d'application 11 :

IV-6-/ Taux (ou degré) d'avancement (ω).

Il se définit par rapport au réactif limitant : **Rapport du nombre de moles du réactif limitant ayant réagi (ou transformé) à son nombre de moles initiales**

Il est une grandeur sans dimension, qui représentera la **fraction de réactif limitant ayant réagi par rapport à celle qui aurait disparu si la réaction était totale.**

Si A_1 est le réactif limitant :

$$\omega = \frac{n_0(A_1) - n(A_1)}{n_0(A_1)} = 1 - \frac{[A_1]}{[A_1]_0} = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Remarque : $\omega = \tau$ pour le réactif limitant.

- Début de réaction (à $t = 0$) : $\omega = 0$;
- Fin d'une réaction (à $t = \infty$) supposée totale : $\omega = 1$;
- Fin d'une réaction ($t = \infty$) supposée limitée ou équilibrée : $\omega < 1$.

Exercice d'application 12 :

IV-7 -/ Fraction molaire (χ_j) du constituant j

Rapport du nombre de moles n_j de ce constituant au nombre total de moles de tous les constituants contenus dans un même volume et à la même température.

$$\chi_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} \qquad \sum_j \chi_j = 1$$

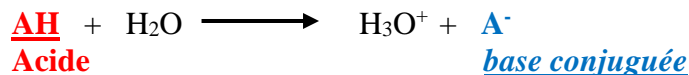
*

Exercice d'application 13 :

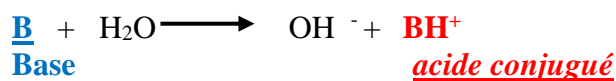
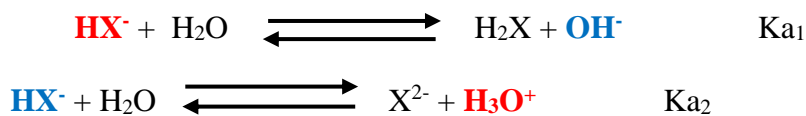
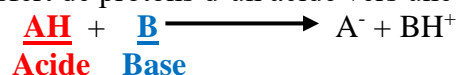
Chapitre II : ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE**A – MISE EN PLACE DES CONCEPTS****A-I. DEFINITIONS**

BRONSTED et LOWRY, (1922) : en solution aqueuse

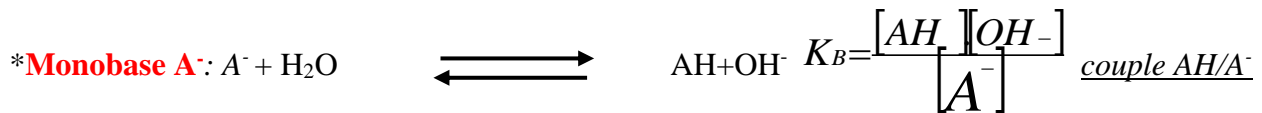
*Acide : corps capable de céder un proton à une base en solution aqueuse



*Base : corps capable de capter un proton

* **Couple acide/base** : paire composée d'un acide et sa base conjuguée ; notée **acide** / **base conjuguée****Exemples de couples acide-base:*** **Ampholytes** ou composés *amphotères* : A à la fois des propriétés acides et basiques**Exemples** : H₂O ; HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, HSO₄⁻ ...* **Réaction acide- base** : transfert de protons d'un acide vers une base.**EXERCICE APPLICATION 1****A-II/ LOI D'ACTION DE MASSE (cours de thermodynamique)****A-II-1/ –Constante d'équilibre de dissociation d'un monoacide faible ou d'une monobase faible**Loi d'action de masse. Ici : **activité = concentration**.* **Monoacide AH**: $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$:

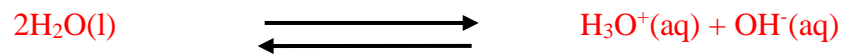
$$\text{Constante de l'équilibre de dissociation} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{couple AH/A}^-$$



Pour AH/A⁻ : $K_A \times K_B = [H_3O^+].[OH^-] = K_e$

A-II-2/ -Constante d'autoprotolyse de l'eau

Dans toute solution aqueuse il existe l'équilibre



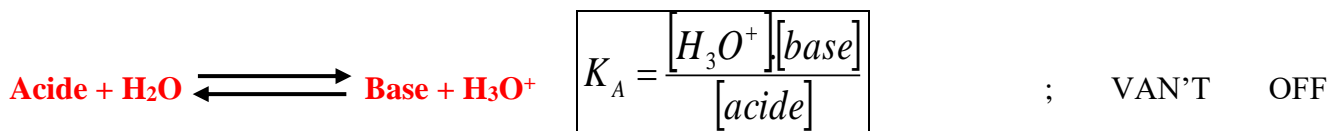
Caractérisé par la constante K_e : constante d'autoprotolyse ou produit ionique de l'eau

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = K_A \times K_B$$

Une seule constante d'équilibre suffit pour caractériser le couple AH/A⁻: la **constante d'acidité**.

A-II-3/ Généralisation

Un couple acide/base est caractérisé par une constante d'acidité correspondant à l'équilibre



$$\frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

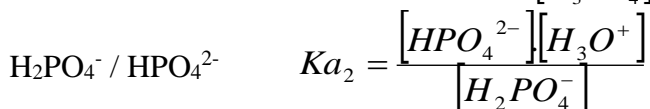
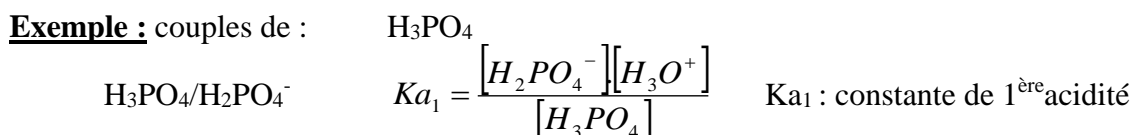
K_A dépend de la température.

L'acide est **d'autant plus fort et la base d'autant plus faible que K est grand**

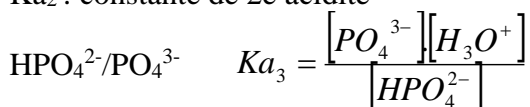
NB : K_A faibles, on utilise plus souvent $pK_A = -\log K_A$; de même $pK_E = -\log K_E$

A-II-4/ -Constante d'équilibre de dissociation d'un polyacide faible ou d'une polybase faible

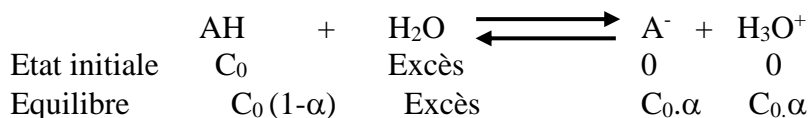
Chaque équilibre de dissociation est caractérisé par une K_A .



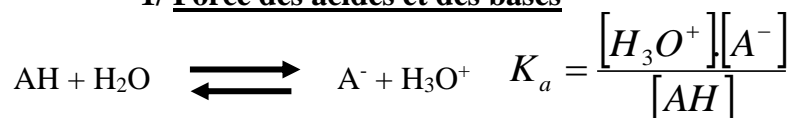
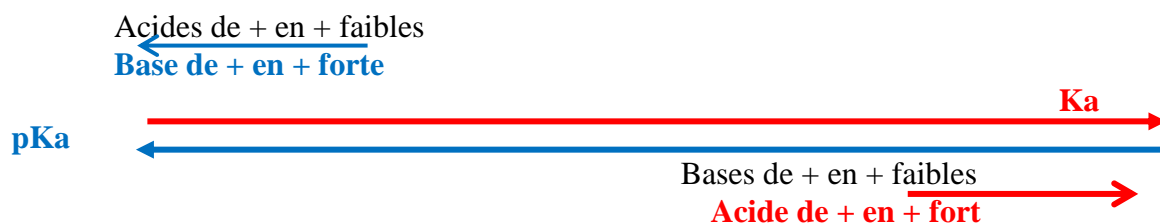
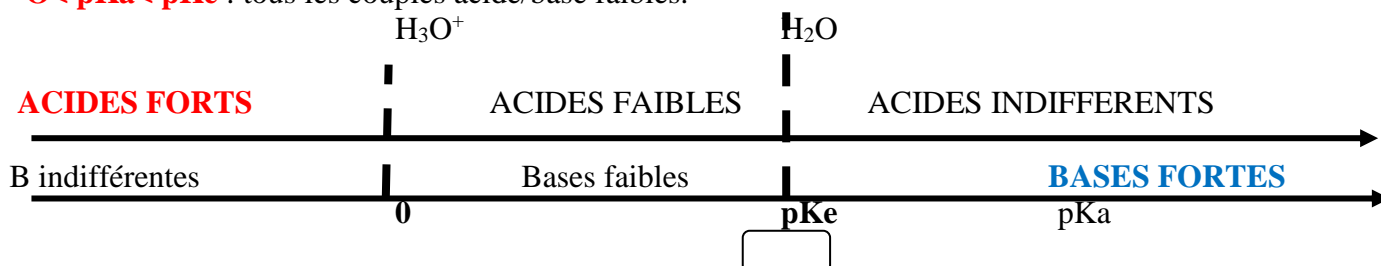
K_{a2} : constante de 2^e acidité

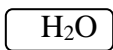


K_{a3} : constante de 3^eme acidité

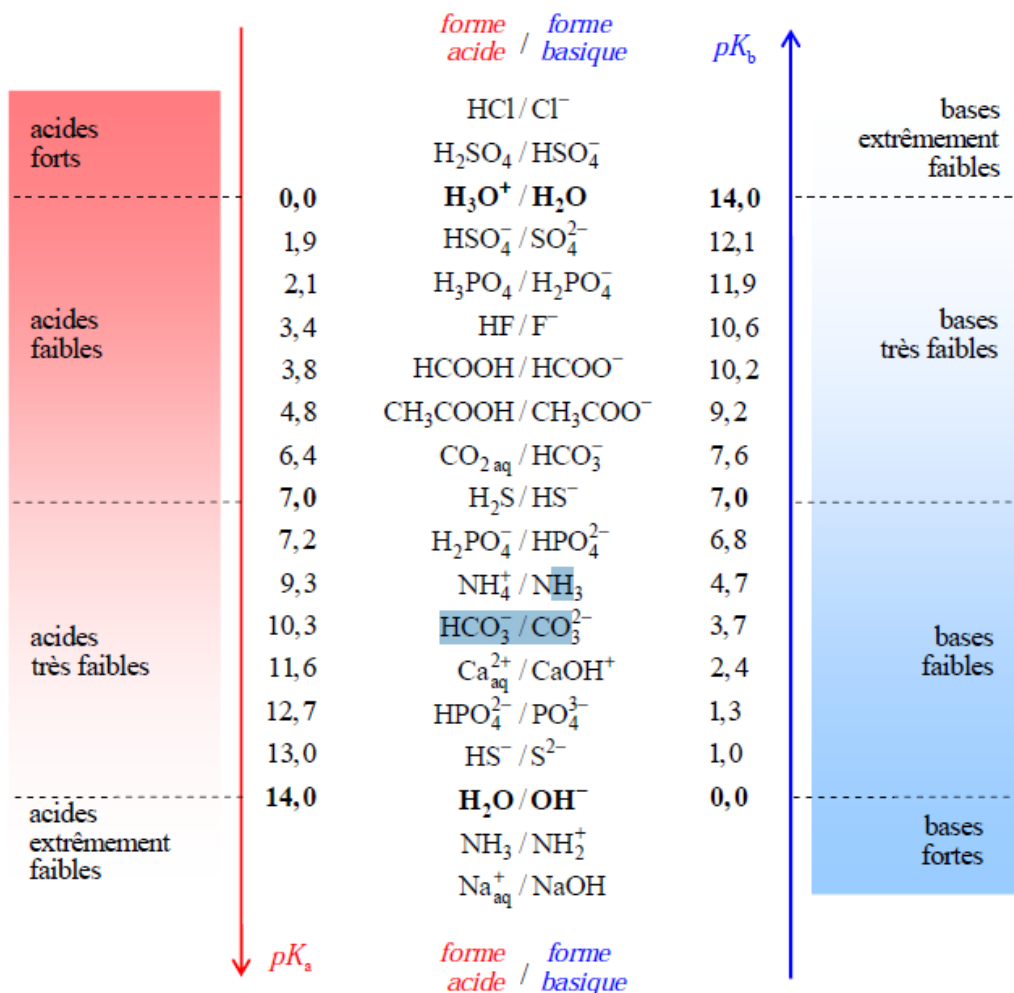
Exercice d'application 2:**A-III) COEFFICIENT DE DISSOCIATION D'UN ACIDE OU D'UNE BASE DANS L'EAU**Bilan de matière : acide faible AH à C_0 .A l'éq : $[AH]=C_0(1-\alpha)$; $[H_3O^+]=[A^-]=\alpha.C_0$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \quad K_a = C_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4C_0 K_a)^{1/2}}{2C_0}$$

NB: Plus la solution est diluée (C_0 faible), plus α est élevé ; à dilution infinie, α tend vers 1 (dissociation totale).**A-IV. –CLASSIFICATION DES ACIDES ET DES BASES****1/ Force des acides et des bases****+ AH est dissocié + Ka grand + pKa est petit + AH est un acide fort***Force des acides et base et constante d'acidité***2/ Classification des couples par rapport à ceux de l'eau*****Acides plus forts que H₃O⁺** : $pK_a < 0$;***bases plus fortes que OH⁻** $pK_a > pK_e$.*** $0 < pK_a < pK_e$** : tous les couples acide/base faibles.

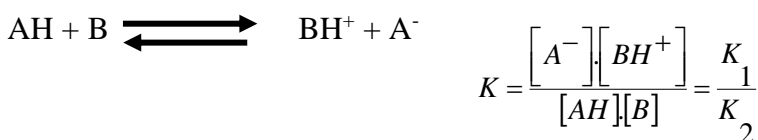


Classification des acides et bases



3/ Sens de la réaction acide-base : Règle du γ

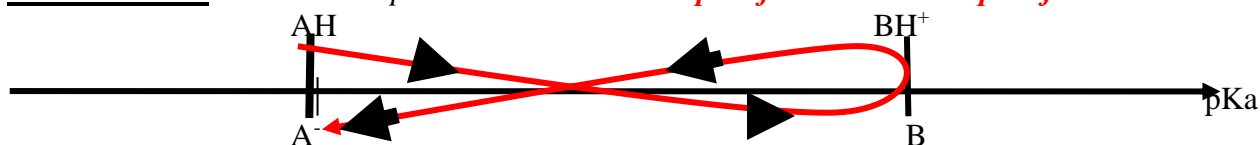
Couple (AH/ A⁻, K₁) et (BH⁺/ B, K₂).



Réaction quantitative (de la gauche vers la droite) si :

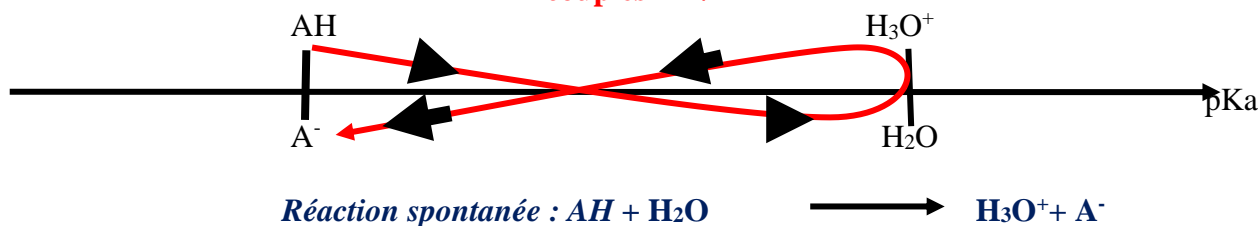
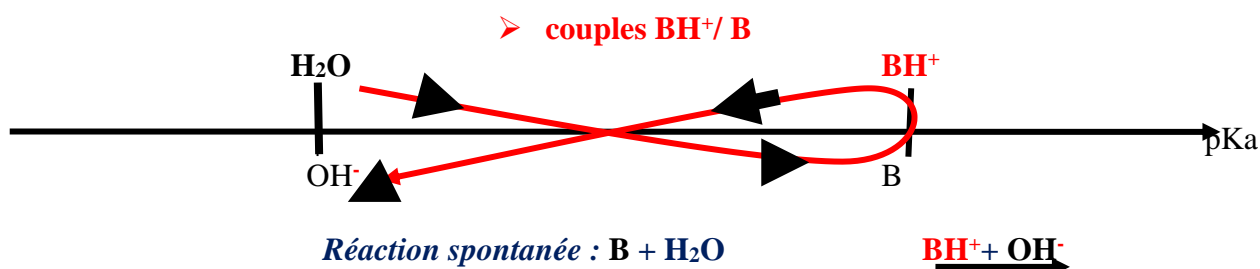
$$K > 1 \quad \Rightarrow \quad K_1 > K_2 \quad \Rightarrow \quad pK_1 < pK_2$$

Généralisation : Réaction se produit *entre l'acide le plus fort et la base la plus forte*



Sens de la réaction acide-base (règle du γ)**EXERCICE D'APPLICATION 3****4/ Forces extrêmes des acides et bases : effet de nivellement**Soient les couples AH/A^- et BH^+/B de ctes d'acidités respectives K_{a1} et K_{a2} tels que

- $pK_{a1} < 0$ ($K_{a1} > 1$)
- $pK_{a2} > pK_e$ ($K_{a2} < K_e$)

➤ couples AH/A^- - L'acide AH est totalement dissocié en H_3O^+ et A^- .*Il ne peut exister en solution d'acide plus fort que H_3O^+ . On dit que AH est nivelé par H_2O .**Il ne peut en solution de base plus forte que OH^- . On dit que B est nivelé par H_2O .***B – CALCULS DE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES****B-I-) DEFINITION ET DOMAINE DE pH EN SOLUTION AQUEUSE**

$$pH = \text{colg}(aH_3O^+) = - \log (aH_3O^+)$$

solution diluée $aH_3O^+ \approx [H_3O^+]$

$$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+]$$

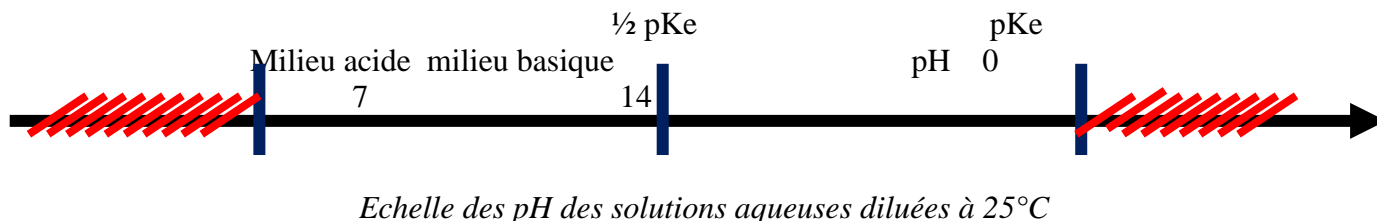
Solutions diluées \Rightarrow concent. max. = 1 mol.L⁻¹. \Rightarrow pH extrêmes dans l'eau :

$$*[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = 0$$

$$*[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = \text{pKe} - \log [\text{OH}^-] = \text{pKe}$$

Neutralité acido-basique:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (\text{Ke})^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKe}$$

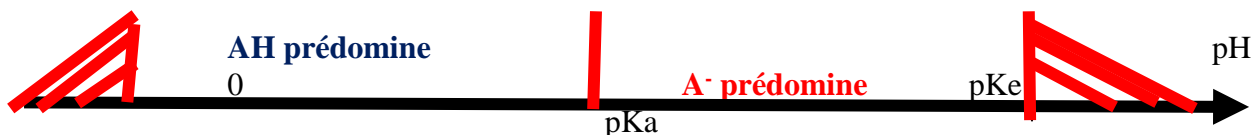


B-II) DOMAINES DE PREDOMINANCE ET DE PREPONDERANCE DES ESPECES

***Espèce prédominante** en solution si sa concentration est la plus importante.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{A}^- \text{ prédomine devant AH}$$

$$\text{si } \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1 \Rightarrow K_a > [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} > \text{pKa}$$



Acide AH : prédominant de 0 à pKa ; **Base A-** : prédominant de pKa à pKe.

***Espèce prépondérante Y** devant **X** \Rightarrow la concentration de **X** est négligeable celle de **Y**.

Convention : $X \ll Y : \frac{X}{Y} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \frac{Y}{X} \geq 10$

Appliqué au couple AH / A-

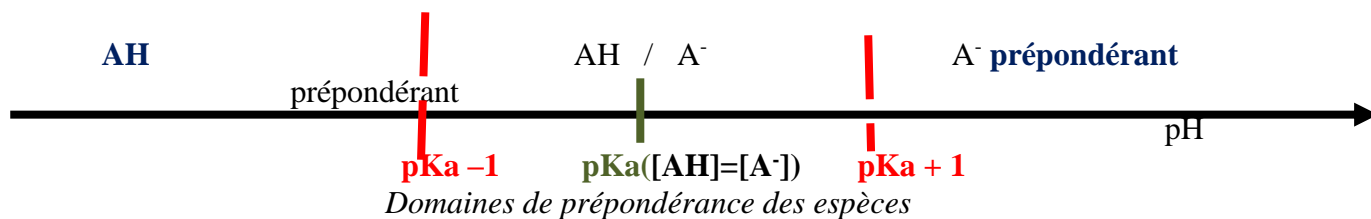
❖ A- prépondérant devant AH

$$\square \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{K_a}{10} \Leftrightarrow \text{pH} \geq \text{pKa} + 1,$$

❖ AH prépondérant devant A-

$$\square \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \geq 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 \cdot K_a \Leftrightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1,$$

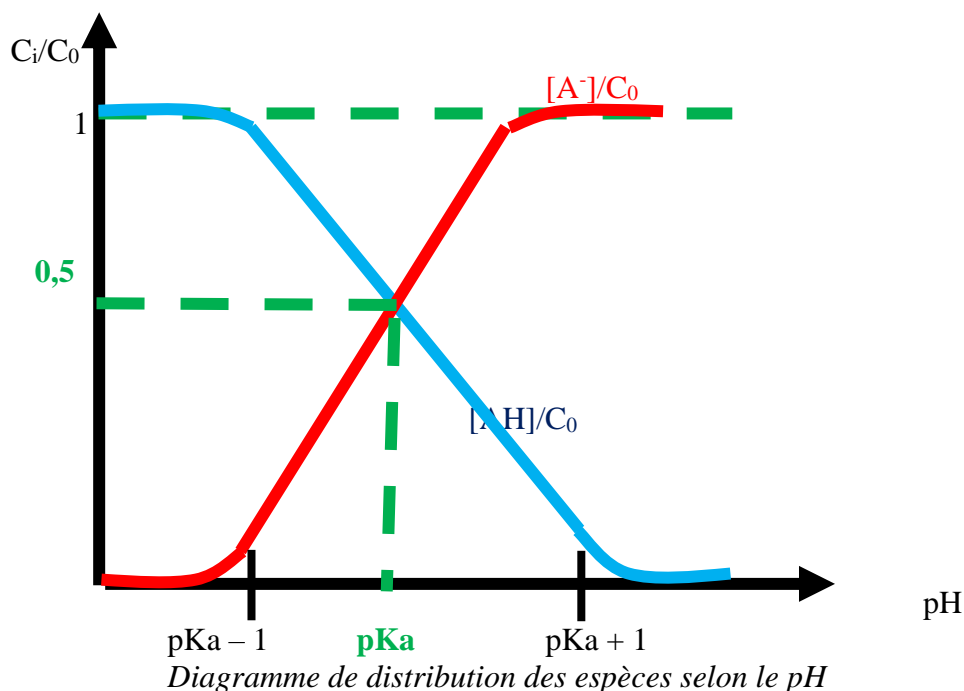
$\square \text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1 \Rightarrow$ on ne peut plus négliger ni AH ni A⁻. **A** $\text{pH} = \text{p}K_a \Rightarrow [\text{AH}] = [\text{A}^-]$



Courbes de distribution des concentrations

Résultats précédents et CQM ($C_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$):

- **pH < pKa-1** : $[\text{AH}] \gg [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{AH}] \approx C_0$
- **pH > pKa+1** : $[\text{AH}] \ll [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{A}^-] \approx C_0$
- **pH = pKa** $\Rightarrow [\text{AH}] = [\text{A}^-] = C_0/2$



EXERCICE D'APPLICATION 4

B-III /- CALCUL DU pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

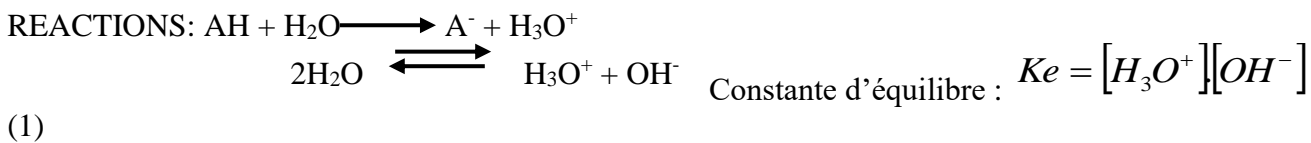
Deux méthodes de résolution sont envisageables : algébrique et graphique.

Méthode algébrique.

- écrire :
 - les **équations des réactions** en solution
 - les **espèces chimiques** présentes (moléculaires et ioniques)
 - les expressions des **constantes d'équilibre** (K_A , K_e ...)
 - **l'ENS** : les concentrations des charges négatives et celles des charges positives)
 - la **CQM** suite à une dissociation ou une réaction chimique quelconque

- effectuer les **calculs en faisant les hypothèses simplificatrices** quand cela est possible
- retenir les **résultats qui vérifient les approximations.**

1) D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE MONOACIDE FORT (AH concentration Ca)



ESPECES CHIMIQUES EN SOLUTION : A^- , H_3O^+ , OH^- , H_2O

ENS : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ (2) CQM : $Ca = [A^-]$ (3)

Expression générale de $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = Ca + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

APPROXIMATIONS

1-1 Cas des solutions concentrées d'acide :

$\frac{1}{2}$ acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-] \Rightarrow$ EG : $[H_3O^+] = Ca \Rightarrow$ **pH = -log Ca**

Validité : $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-] \Rightarrow \frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \text{pH} \leq \frac{1}{2}(\text{p}K_e - 1)$
 \Rightarrow **pH $\leq 6,5$ à 25°C**

Remplaçons pH par son expression : $\Rightarrow -\log Ca \leq 6,5 \Rightarrow$ **Ca $\geq 10^{-6,5}$ mol. L⁻¹**

AF : Si Ca $\geq 10^{-6,5}$ mol. L⁻¹ \Rightarrow pH = -log Ca

1-2 Cas des solutions très diluées d'acide : ions OH⁻ de l'eau non négligeables

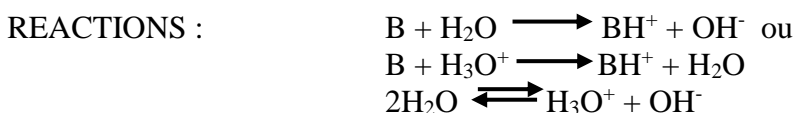
\Rightarrow EG : $Ca + \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+]^2 - Ca[H_3O^+] - K_e = 0 \Rightarrow$

$$[H_3O^+] = \frac{Ca + (Ca^2 + 4K_e)^{1/2}}{2}$$

Validité : $(6,5 < \text{pH} < 7)$ ou **Ca $< 10^{-6,5}$ mol. L⁻¹**

AF : Si Ca $< 10^{-6,5}$ mol. L⁻¹ \Rightarrow Eq du 2nd DEGRE

2) D'UNE SOLUTION D'UNE BASE MONOBASE FORTE



Constante d'équilibre : $Ke = [H_3O^+][OH^-]$ (1)

ESPECES CHIMIQUES EN SOLUTION : **BH⁺, H₃O⁺, OH⁻, H₂O**

ENS : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$ (2) CQM : $C_b = [BH^+]$ (3)

Expression générale de $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] + C_b = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

APPROXIMATIONS

2-1 Cas des solutions concentrées de base :

1/2 basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow EG: $C_b = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$ \Rightarrow **pH = pKe + log Cb**

Validité : $\Rightarrow \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq \frac{Ke}{10}$

\Rightarrow **pH \geq 1/2 (pKe + 1) \Rightarrow pH \geq 7,5 à 25°C :**

Remplaçons pH par son expression : \Rightarrow **pH = pKe + log Cb \geq 7,5 \Rightarrow Cb \geq 10^{-6,5} mol. l⁻¹**

BF : Si Cb \geq 10^{-6,5} mol. l⁻¹ \Rightarrow pH = pKe + log Cb

2-2 Cas des solutions très diluées de base :

les ions H₃O⁺ de l'eau non négligeables

EG : $[H_3O^+] + C_b = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$ $\Rightarrow [H_3O^+]^2 + C_b[H_3O^+] - Ke = 0$ à résoudre

$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-C_b + (C_b^2 + 4Ke)^{1/2}}{2} \Rightarrow$ pH

Validité : (7 < pH < 7,5) Cb < 10^{-6,5} mol. l⁻¹

BF : Si Cb < 10^{-6,5} mol. l⁻¹ \Rightarrow Eq du 2nd DEGRE

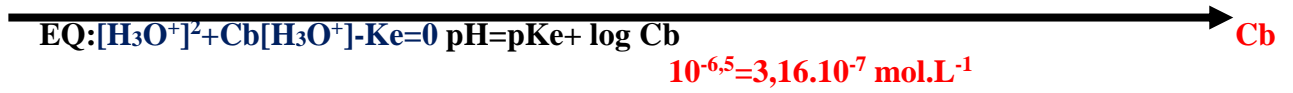
EN RESUME

- **Acide fort ou base forte :** comparaison de la concentration à 10^{-6,5} mol.L⁻¹

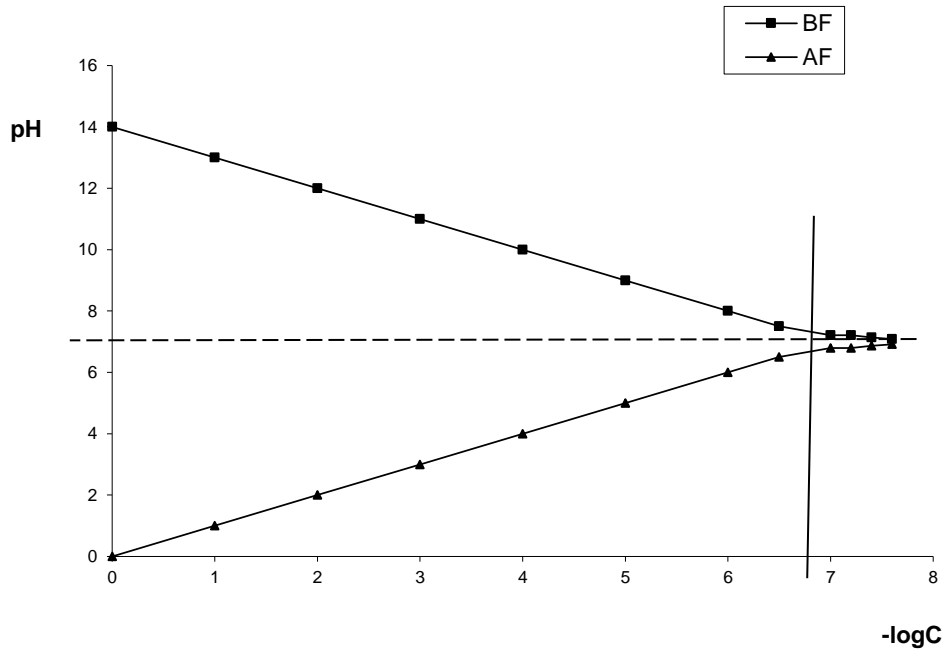
EQ: $[H_3O^+]^2 - Ca[H_3O^+] - Ke = 0$

pH = -log Ca

Ca

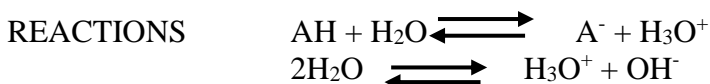


pH des solution d'acides forts et de base fortes



Exemple d'application 5

3) pH D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FAIBLE



ESPECES CHIMIQUES EN SOLUTION :

AH, A⁻, H₃O⁺, OH⁻, H₂O

Constantes d'équilibre $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$ (1)

$K_e = [H_3O^+][OH^-]$ (2)

ENS : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ (3)

CQM : $C_a = [A^-] + [AH]$ (4)

Expression générale de [H₃O⁺] :

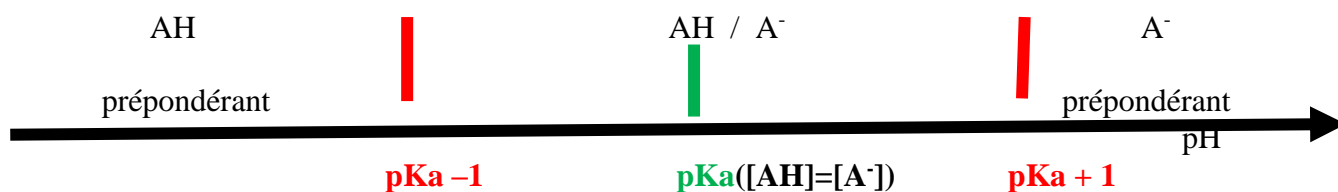
$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{K_a + [H_3O^+]} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

APPROXIMATIONS

➤ Solutions concentrées d'acide ⇒ [H₃O⁺] ≫ [OH⁻] ⇒

EG : $[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{K_a + [H_3O^+]}$

➤ $pH \leq pK_a - 1$



⇒ [A⁻] ≪ [AH] ⇒ **ACIDE FAIBLE PEU DISSOCIE**

➤ $pH \leq pK_a - 1 \Rightarrow K_a \ll [H_3O^+]$

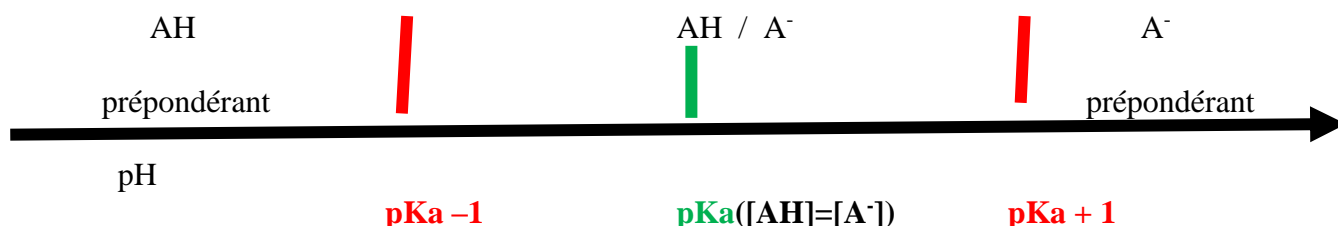
⇒ EG : $[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]}$ ⇒ $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot C_a$ ⇒ $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$

Validité : $pH \leq pK_a - 1$

Remplaçons pH par son expression ⇒ $\frac{1}{2}(pK_a - \log C_a) \leq pK_a - 1 \Rightarrow pK_a + \log C_a \geq 2$

af : Si $pK_a + \log C_a \geq 2 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$

➤ $pH \geq pK_a + 1$



$\Rightarrow [AH] \ll [A^-] \Rightarrow$ **acide fortement dissocié** $pH \geq pKa + 1 \Rightarrow Ka \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow EG : $[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{K_a}$ \Rightarrow **pH = -log Ca**

Validité : pH \geq pKa + 1

Remplaçons pH par son expression $\Rightarrow -\log Ca \geq pKa + 1 \Rightarrow pKa + \log Ca \leq -1$

af : Si $pKa + \log Ca \leq -1 \Rightarrow pH = -\log Ca$

$pKa - 1 \leq pH \leq pKa + 1$

\Rightarrow **Acide moyennement dissocié** : ni $[A^-]$ ni $[AH]$ n'est négligeable

\Rightarrow EG : $[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{K_a + [H_3O^+]} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

Equation du 3è dgré

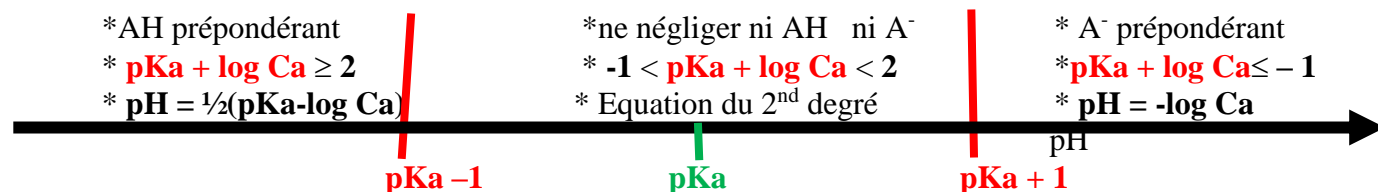
En considérant comme acquis : $[H_3O^+] \gg [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - Ka Ca = 0$

$[H_3O^+] = \frac{-Ka + (Ka^2 + 4KaCa)^{1/2}}{2} \Rightarrow pH$

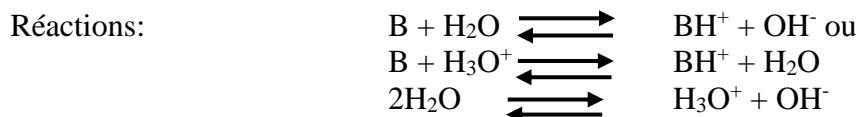
Validité : $\Rightarrow -1 < pKa + \log Ca < 2$

af : Si $-1 < pKa + \log Ca < 2 \Rightarrow$ Eq du 2nd DEGRE

EN RESUME



4) pH D'UNE SOLUTION D'UNE MONOBASE FAIBLE



ESPECES CHIMIQUES EN SOLUTION :

B, BH^+ , H_3O^+ , OH^- , H_2O

Constantes d'équilibre :

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \quad (1)$$

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] \quad (2)$$

ENS : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$ (3)

CQM : $C_b = [B] + [BH^+]$ (4)

Expression générale de $[H_3O^+]$:

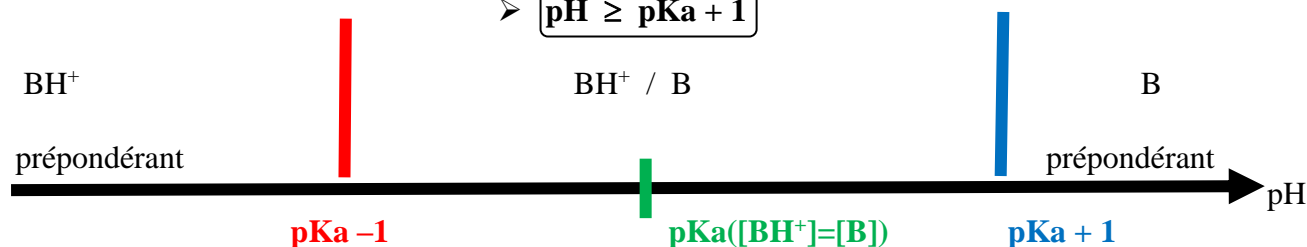
$$[H_3O^+] + \frac{[H_3O^+].C_b}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

APPROXIMATIONS

Cas des solutions concentrées de base : $[OH^-] \gg [H_3O^+]$

⇒ EG : $\frac{[H_3O^+].C_b}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

➤ $pH \geq pK_a + 1$



⇒ Base faiblement dissociée ⇒ $[BH^+] \ll [B]$

$pH \geq pK_a + 1 \Rightarrow K_a \gg [H_3O^+]$

⇒ EG :

$$\frac{[H_3O^+].C_b}{K_a} = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$[H_3O^+] = \left[\frac{K_a \cdot K_e}{C_b} \right]^{1/2} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_b)$

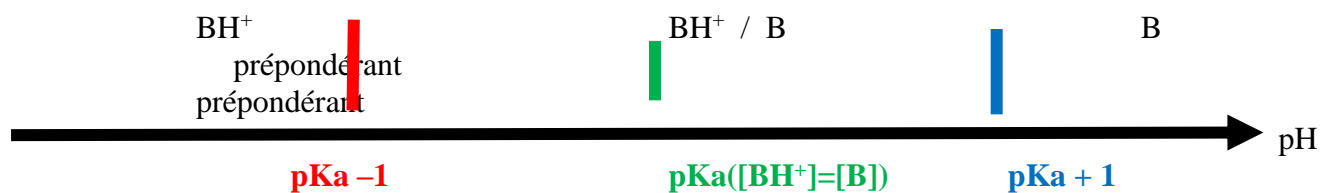
Validité : $pH \geq pK_a + 1$

Remplaçons pH ⇒ $\frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_b) \geq pK_a + 1$

⇒ $pK_e - pK_a + \log C_b \geq 2$

bf : Si $pK_e - pK_a + \log C_b \geq 2 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_b)$

➤ $pH \leq pK_a - 1$



⇒ $[BH^+] \gg [B] \Rightarrow$ Base faible fortement dissociée ⇒ Comportement d'une base forte

➤ $pH \leq pK_a - 1 \Rightarrow K_a \ll [H_3O^+] \Rightarrow EG : \frac{[H_3O^+].C_b}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow pH = pK_e + \log C_b$

Validité : $pH \leq pKa - 1$

Remplaçons pH par son expression
-1

$$\Rightarrow pKe + \log Cb \leq pKa - 1 \Rightarrow pKe - pKa + \log Cb \leq -1$$

$$\text{bf : Si } pKe - pKa + \log Cb \leq -1 \Rightarrow pH = pKe + \log Cb$$

$$\triangleright pKa - 1 \leq pH \leq pKa + 1$$

\Rightarrow Base moyennement dissociée : ni $[BH^+]$ ni $[B]$ n'est négligée EG : $[H_3O^+] + \frac{[H_3O^+].Cb}{Ka + [H_3O^+]} = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$

Equation du 3è degré

En considérant comme acquis : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

$$\Rightarrow Cb = \frac{Ka.Ke}{[H_3O^+]^2} + \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

Eq du 2nd d : $\Rightarrow Cb[H_3O^+]^2 - Ke[H_3O^+] - KaKe = 0$

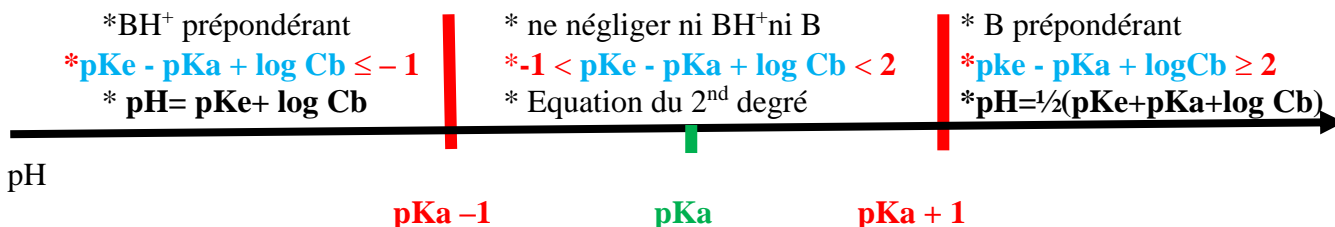
$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke + (Ke^2 + 4Ka.Ke.Cb)^{1/2}}{2Cb}$$

pH

Validité $\Rightarrow -1 < pKe - pKa + \log Cb < 2$

$$\text{bf : Si } -1 < pKe - pKa + \log Cb < 2 \Rightarrow \text{Eq du 2nd DEGRE}$$

EN RESUME



Exemple d'application 6

5) pH des MELANGES DE SOLUTIONS

- Mélange d'un acide faible (AH, Ca, Ka1) et d'une base faible (B, Cb, Ka2)

a / Les deux entités appartiennent au même couple (mélange tampon)

*- Définition d'une solution tampon

Solution dont le pH varie peu suite à l'addition de faibles quantités d'un acide fort ou d'une base forte ou par dilution.

Exemple : plasma sanguin (pH = 7,4), salive (pH = 6,35 à 6,85), suc gastrique (pH = 1,2 à 3,0)

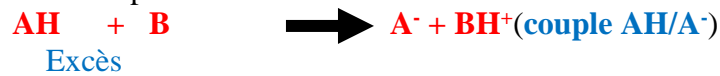
*- Préparation d'une solution tampon

Il existe trois méthodes de préparation :

- mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Acide faible AH + sel de base faible NaA (couple af/bf = AH/A⁻)

- mélange d'un acide faible et un peu de base forte



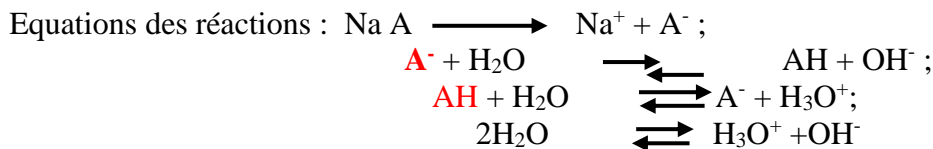
- mélange d'une base faible et un peu d'acide fort



QUELLE QUE SOIT LA METHODE DE PREPARATION ADOPTEE, ON OBTIENT UN MELANGE D'UN ACIDE FAIBLE ET SA BASE CONJUGUEE

*- pH d'une solution tampon

Acide faible AH + sel de base faible NaA de concentration C_b (couple AH/A⁻)



Esp. chim. en sol. : Na⁺, AH, A⁻, H₃O⁺, OH⁻, H₂O

Constantes d'équilibre : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$; $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

ENS : [H₃O⁺] + [Na⁺] = [A⁻] + [OH⁻] ; CQM : C_a + C_b = [A⁻] + [AH] ; C_b = [Na⁺]

APPROXIMATIONS

• [H₃O⁺] ≪ [Na⁺] et [OH⁻] ≪ [A⁻] ⇒ ENS : [Na⁺] = C_b ≈ [A⁻] (a)

(a) ⇒ CQM : C_a = [AH] (b) (a) et (b) dans K_a : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\text{C}_b}{\text{C}_a}$

(a) ⇒ $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{C}_a}{\text{C}_b} \Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log \frac{\text{C}_b}{\text{C}_a}}$

Equation d'HENDERSON- HASSELBACH

Solution Tampon : $pH = pK_a + \log \frac{\text{C}_b}{\text{C}_a}$

*- Pouvoir tampon

Formule de VAN SLYKE

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} \quad \text{ou} \quad \beta = -\frac{dC_a}{dpH}$$

(dCa) quantité d'acide fort ou de base forte (dCb) nécessaire pour provoquer une variation donnée (dpH) du pH : β EST UN NOMBRE POSITIF. Plus β est élevé et meilleure est la solution tampon.

Autre formule :

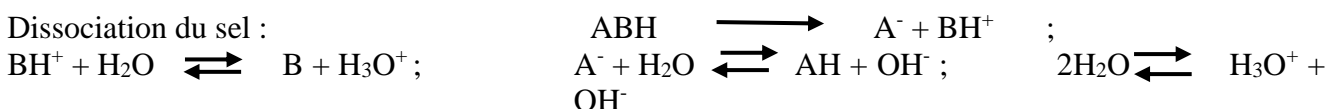
$$\beta = \frac{dCb}{dpH} = 2,3 \cdot C \cdot x \cdot (1-x)$$

♦ $C = [A^-] + [AH]$ concentration totale du tampon ♦ $x = \frac{[A^-]}{C}$ proportion relative de A^- .

Entre x et les concentrations des formes acide et basique du couple AH/A^- , on a les relations suivantes
 $[A^-] = C \cdot x$ $[AH] = C \cdot (1-x)$.

b / Les deux entités n'appartiennent pas au même couple (sel ABH)

Dissociation du sel :



Esp. chim. en sol. : $AH, A^-, B, BH^+, H_3O^+, OH^-, H_2O$

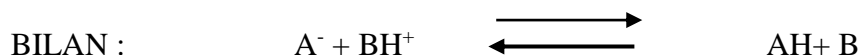
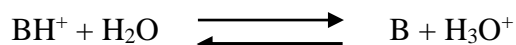
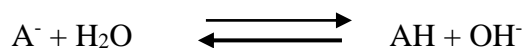
$$\text{Constantes d'équilibre : } K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}; \quad K'_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}; \quad K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

ENS : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$;

COM : $C = [A^-] + [AH] = [BH^+] + [B]$

APPROXIMATIONS

A^- et BH^+ sont hydrolysés dans les mêmes proportions :



$\Rightarrow [A^-] \approx [BH^+]$ et $[AH] \approx [B]$

$$\text{Or } K_a \cdot K'_a = \frac{[A^-][B][H_3O^+]}{[AH][BH^+]} \Rightarrow K_a \cdot K'_a = [H_3O^+]^2 \Rightarrow$$

$pK'a)$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a +$$

Remarque : le pH d'une telle solution est indépendant des concentrations des espèces ; elle est appelée tampon partiel ou pseudo tampon car elle ne résiste pas à la dilution.

Exercice d'application 7 :

C- TITRAGE ACIDO-BASIQUE

C.I GENERALITES SUR LES TITRAGES

But : déterminer la concentration d'un soluté dans une solution.

Acidimétrie : dosage des acides par bases,

Alcalimétrie : des bases par les acides ;

acidimétrie et alcalimétrie constituent *la protométrie*.

Réaction simplifiée :



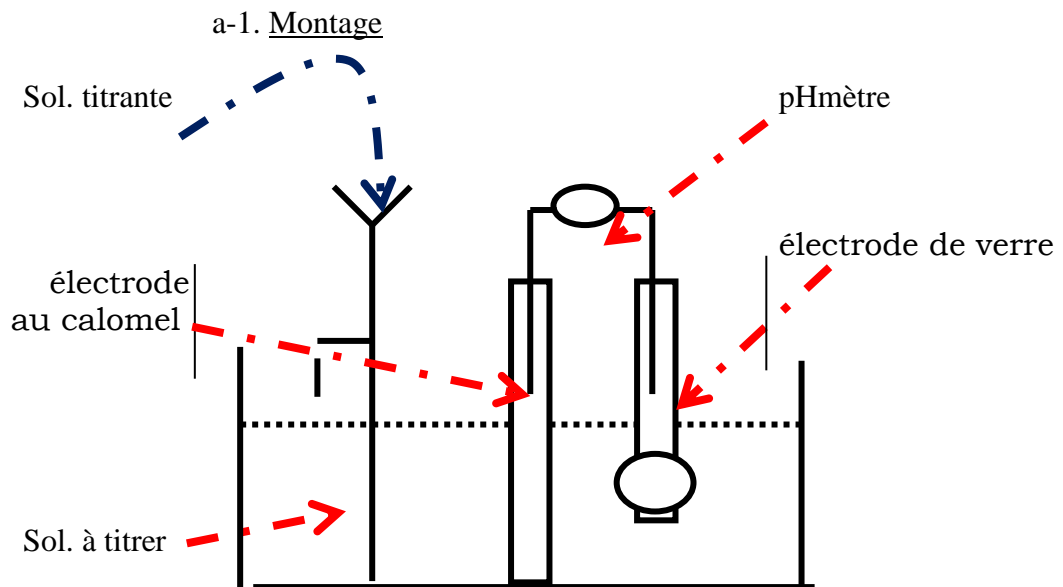
Equivalence acido-basique :

$$\boxed{N_A V_A = N_B V_B}$$

C.II METHODES DE DOSAGE

C.II.1- METHODES ELECTROMETRIQUES :

pHmétrie



a-2. Courbes de titrage pHmétrique

- $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$

V_{titrant} : volume de solution titrante versé et

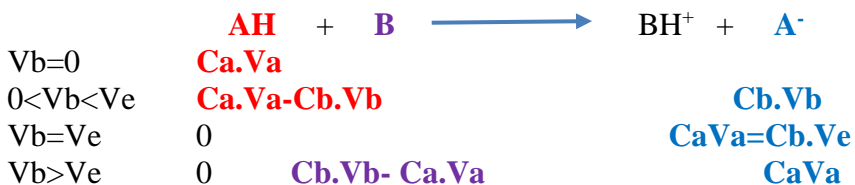
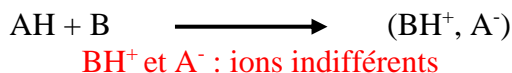
- $\text{pH} = f(x)$

x : degré d'avancement de la réaction de dosage

$$x = \frac{\text{Volume de solution titrante versée}}{\text{Volume de solution titrante versée à l'équivalence}} \Rightarrow x = \frac{V}{V_e}$$

a-2-1/ Dosage d'un monoacide fort AH (à titrer) par une monobase forte B (titrante)

Equation de réaction :



Calcul de pH

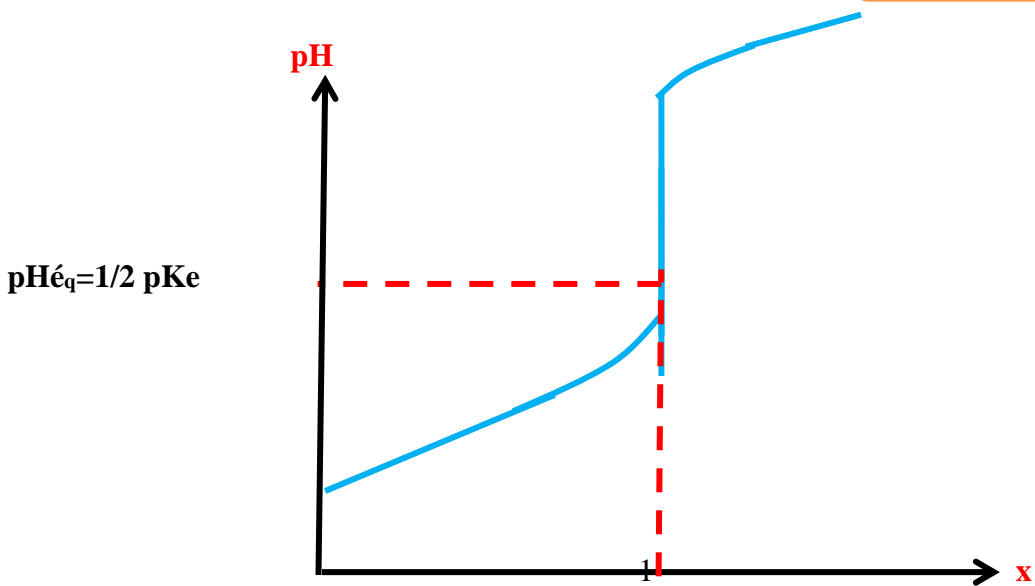
pH d'une solution d'acide fort (Ca) **V_b = 0 :**
 $\text{pH} = -\log \text{Ca}$

0 < V_b < V_e

pH d'une solution d'acide fort ($C'_a = \frac{Ca.Va - Cb.Vb}{Va + Vb}$) $\text{pH} = -\log \frac{Ca.Va - Cb.Vb}{Va + Vb}$

V_b = V_e pH d'une solution contenant des ions indifférents $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_e$

V_b > V_e pH d'une solution contenant base forte (excès) $\text{pH} = \text{pK}_e + \log \frac{Cb.Vb - Ca.Va}{Va + Vb}$



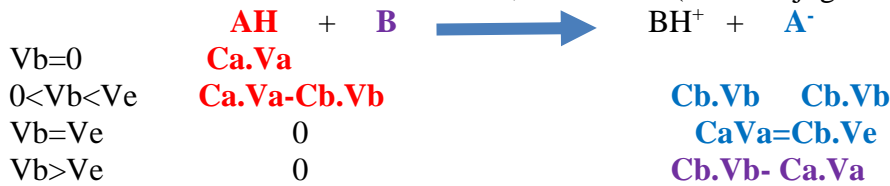
Courbe de dosage pHmétrique d'un monoacide fort par une monobase forte

a-2-2/ Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte



BH⁺ est un ion indifférent

A⁻, base faible (base conjuguée af AH).



Calcul de pH

V_b = 0 pH d'1 solution d'acide faible (Ca)

$pH = 1/2 (pK_a - \log Ca)$

0 < V_b < V_e

pH d'1 solution tampon

$$C'_a = \frac{Ca.Va - C_b.V_b}{Va + V_b}$$

$C'_b = \frac{C_b.V_b}{Va + V_b} \quad pH = pK_a + \log \frac{C_b.V_b}{Ca.Va - C_b.V_b}$

V_b = V_e

pH d'1 solution de la **base faible A⁻**

$$C'_b = \frac{C_b.V_b}{Va + V_b}$$

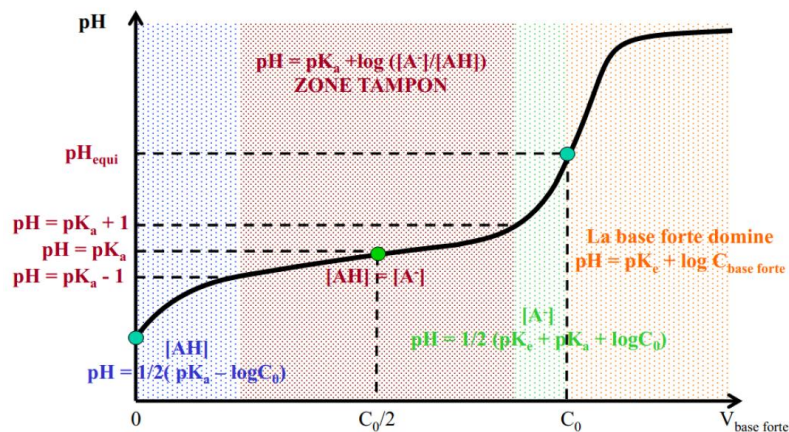
$pH = \frac{1}{2} \left[pK_e + pK_a + \log \frac{C_b.V_b}{Va + V_b} \right]$

V_b > V_e

pH d'1 solution de la **base forte B** (excès)

$$C'_b = \frac{C_b.V_b - Ca.Va}{Va + V_b}$$

$pH = pK_e + \log \frac{C_b.V_b - Ca.Va}{Va + V_b}$



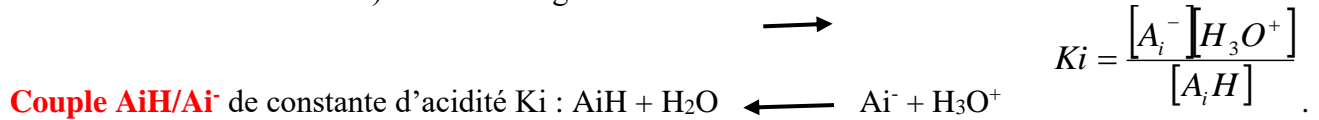
Courbe de dosage pHmétrique d'un monoacide faible par une monobase forte

C.II.2 Méthodes colorimétriques

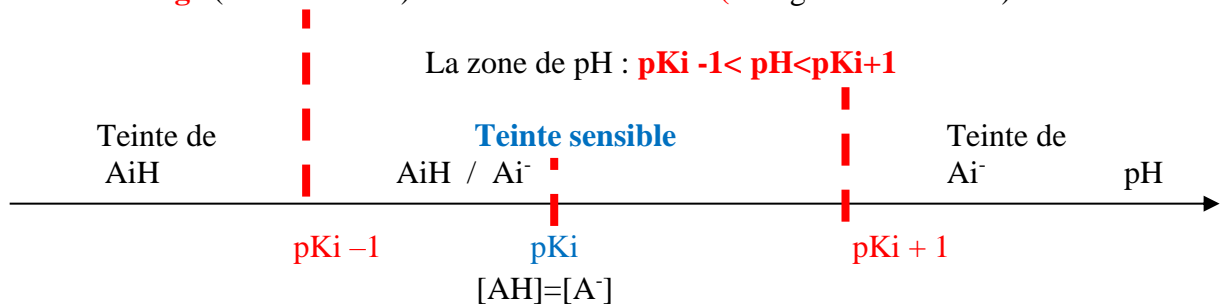
a-) Indicateur coloré

C'est le plus souvent un **couple acide-base faible organique dont les deux formes sont de couleurs différentes**.

b-) Zone de virage de l'indicateur coloré



Zone de virage (zone sensible) de l'indicateur coloré (changement de teinte).



*Zone de virage d'un indicateur coloré
Caractéristiques de quelques indicateurs colorés d'usage courant*

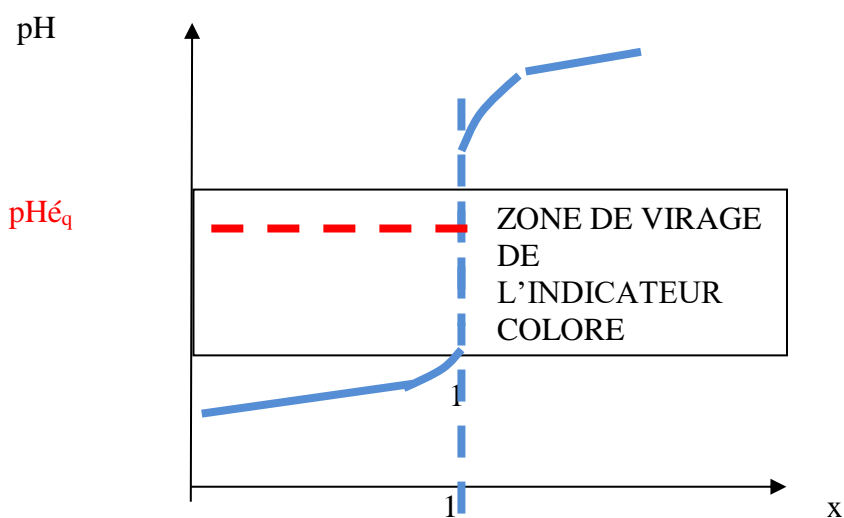
INDICATEURS COLORES

nom usuel	couleur en milieu		pH zone de virage
	acide	basique	
Bleu de bromothymol (1° virage)	rouge	jaune	0
Rouge de crésol (1° virage)	rouge	jaune	0,2 - 1,8
Bleu de thymol (1° virage)	rouge	jaune	1,2 - 2,8
Jaune de méthyle	rouge	jaune	2,9 - 4,0
Méthylorange ou hélianthine	rouge	jaune orangé	3,1 - 4,4
Bleu de bromophénol	jaune	bleu	3,0 - 4,6
Vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 - 5,4
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2 - 6,2
Pourpre de bromocrésol	jaune	violet bleuâtre	5,2 - 6,8
Rouge de chlorophénol	jaune	rouge	4,8 - 6,4
Rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2 - 6,8
Bleu de bromothymol (2° vir.)	jaune	bleu	6,0 - 7,6
Rouge de phénol	orangé	jaune rouge violet	6,4 - 8,0
Rouge neutre	rouge	jaune brun	6,8 - 8,0
Rouge de crésol (2° virage)	jaune	rouge	7,2 - 8,8
a-naphtolphtaléine	rose	vert	7,3 - 8,7
Bleu de thymol (2° virage)	jaune	bleu	8,0 - 9,6
Phénolphtaléine	incolore	rouge	8,0 - 9,9
Thymolphtaléine	incolore	bleu	9,3 - 10,5
Bleu de Nil	bleu	rouge	10,1 - 11,1
Jaune d'alizarine G	jaune	lilas	10,0 - 12,0
Nitramine	incolore	brun orangé	10,8 - 13,0

c-) utilisation d'un indicateur coloré.

On doit les utiliser

- en faible quantité de manière à ne pas modifier sensiblement le pH de la solution
- le pKa doit être le plus près possible du pH à l'équivalence
- la zone de virage doit être la plus étroite possible (précision sur la détermination du point équivalent).



Position de la zone de virage sur une courbe de dosage

Exercice d'application 8 :

Chapitre III : OXYDO-REDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE**I – DEFINITIONS****I-1/ OXYDATION- REDUCTION –
OXYDANT – REDUCTEUR**

- ✓ Oxydation : perte partielle ou totale d'électrons par un corps ;
- ✓ Réduction : gain partiel ou total d'électrons par un corps ;
- ✓ Oxydant : - provoque l'oxydation, est réduit au cours de la Réact. Chim.
- ✓ Réducteur : - provoque la réduction, est oxydé au cours de la Réact. Chim..
- ✓ Ampholytes : peut jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur

I.2/ DEGRE OU NOMBRE D'OXYDATION (n.o) D'UN ELEMENT

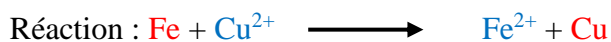
Charge de l'atome neutre si une ionisation fictive attribue les électrons de chaque doublet liant à l'élément le plus électronégatif.

Règles de détermination du n.o d'un élément :

- Corps simple, n.o (elt) =0;
- Molécule, $\Sigma n.o$ (élts) =0 ;
- Ion simple le n.o (élt) = charge de l'ion ;
- Ion polyatomique, $\Sigma n.o$ (élts) = charge de l'ion
- n.o(O) = -II sauf dans les peroxydes (Ex. Na_2O_2 ; H_2O_2) : n.o.(O) = -I ;
- n.o(H) = +I sauf dans les hydrures métalliques (ex. LiH, CaH_2) : n.o.(H) = -I ;
- Le n.o (élts) métalliques fixe quel que soit le composé les contenant pour :
 - ⇒ alcalins (Li, Na, K...) : n.o = +I ;
 - ⇒ alcalino-terreux (Be, Mg...) : n.o. = +II

I-3 / REACTION D'OXYDOREDUCTION- DEMI-REACTION REDOX

Une réaction chimique qui met en jeu un oxydant et un réducteur est appelée **réaction d'oxydoréduction** ou **réaction rédox**.

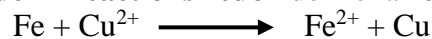


Une **réaction rédox** correspond à **un transfert d'électrons** de la **forme réduite** d'un couple rédox vers la **forme oxydée** d'un autre couple rédox.

Demi-réaction redox :



La somme des deux **demi-réactions redox** donne la **réaction redox** :

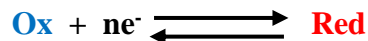


Réaction redox et variation du n.o :

- $\Delta n.o.(\text{Fe}) = +II > 0 \Rightarrow$ n.o du Fe augmente \Rightarrow **Fe** est oxydé c'est le réducteur
- $\Delta n.o.(\text{Cu}) = -II < 0 \Rightarrow$ n.o de Cu diminue \Rightarrow **Cu** est réduit c'est l'oxydant.

GENERALISATION :

➤ **La demi-équation redox** s'écrit :



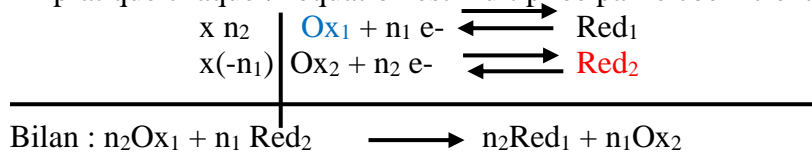
n= nombre d'électrons échangés

Ox et **Red** forment le **couple redox** noté **Ox / Red**

Au cours d'une oxydation le n.o de l'élément augmente ; le n.o diminue lorsque l'élément subit une réduction

➤ **Écriture l'équation redox à partir des demi-équation redox**

En pratique chaque $\frac{1}{2}$ équation est multipliée par le coefficient affecté aux électrons dans l'autre.



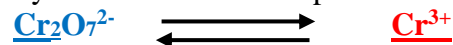
Le nombre d'électrons captés par Ox1 = nombre d'électrons cédés par Red2

CAS PRATIQUE

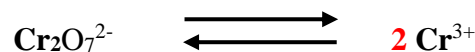
ÉCRIRE UNE DEMI-EQUATION REDOX

Règles d'écriture de la demi équation redox : couple **Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺**

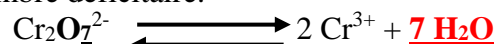
- écrire les formes oxydée et réduite du couple



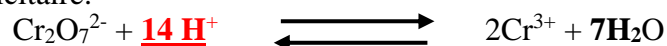
- équilibrer l'élément qui a subi l'oxydation ou la réduction : le chrome.



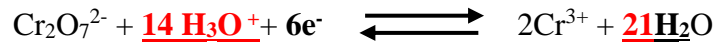
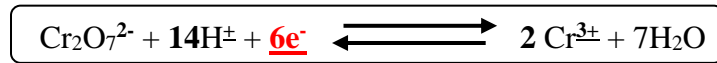
- équilibrer l'élément oxygène : mettre autant de molécules d'eau qu'il y a d'atomes d'oxygène en excès dans le membre déficitaire.



- Equilibrer l'élément hydrogène : mettre autant d'ions H⁺ qu'il y a d'atomes d'hydrogène en excès dans le membre déficitaire.



- Equilibrer les charges :
 - Mettre dans le membre déficitaire excédentaire en charge positive autant d'électrons qu'il y a de charges positives en excès



- Mettre dans le membre déficitaire en charges négatives autant d'électrons qu'il y a de charges négatives en excès dans le membre excédentaire.

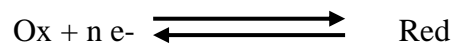


EXERCICE D'APPLICATION 1

III. ELECTRODE ou DEMI-PILE

III-1 Quelques définitions

- *L'électrode* : Un conducteur (métal ou graphite) et une solution électrolytique mis en contact.
- L'*interface* est la surface séparant le conducteur et la solution.
- *La réaction à l'électrode* : On associe à tout couple Ox/Red présent à l'interface, la réaction d'électrode ou *demi-équation électronique* que l'on écrit dans le sens de la réduction :



III-2 Le potentiel d'électrode (*potentiel d'oxydoréduction* ou *potentiel rédox*)

Il mesure la *tendance d'une électrode à céder ou à capter des électrons*.

Notation : **E_{Ox/Red}** pour un couple Ox/Red participant à la réaction à l'électrode.

Expression du potentiel d'électrode :

(formule de NERNST)
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$E_{\text{Ox/Red}}^0$: *potentiel normal ou potentiel standard* du couple Ox/Red

R : cte des Gaz Parfaits

\mathfrak{F} = Faraday

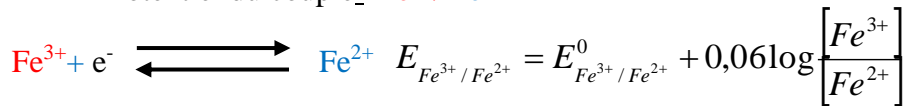
n = nombre d'électrons échangés dans la demi équation rédox.

A température ordinaire (25° C soit 298 K) l'équation de NERNST s'écrit :

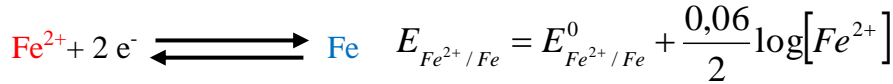
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

EXEMPLE :

➤ Potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}



➤ Potentiel du couple Fe^{2+}/Fe



Potentiel d'électrode et pH :

➤ Expression du potentiel du couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$.



$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \left[\log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 14 pH \right]$$

➤ Expression du potentiel du couple H_3O^+ / H_2 :



$$E_{H_3O^+/H_2} = E_{H_3O^+/H_2}^0 + 0,06 \cdot \log \frac{[H_3O^+]}{P_{H_2}^{1/2}} \quad E_{H_3O^+/H_2} = E_{H_3O^+/H_2}^0 - 0,06 \cdot pH - 0,03 \cdot \log P_{H_2}$$

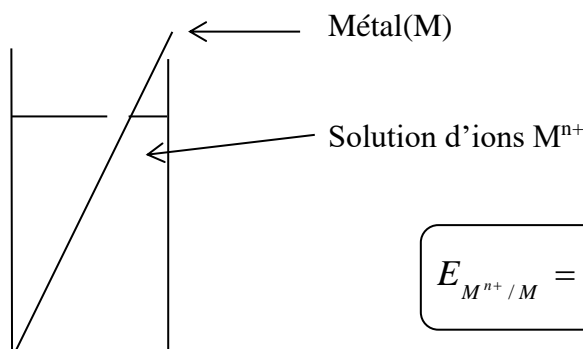
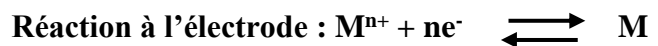
III-3 Différents types d'électrodes

III-3-1 Electrode métallique de première espèce

➤ **Electrode Métal-Ion**

Une lame métallique plonge dans une solution d'un de ses sels

Notation : M/Mⁿ⁺



Expression du Potentiel d'électrode

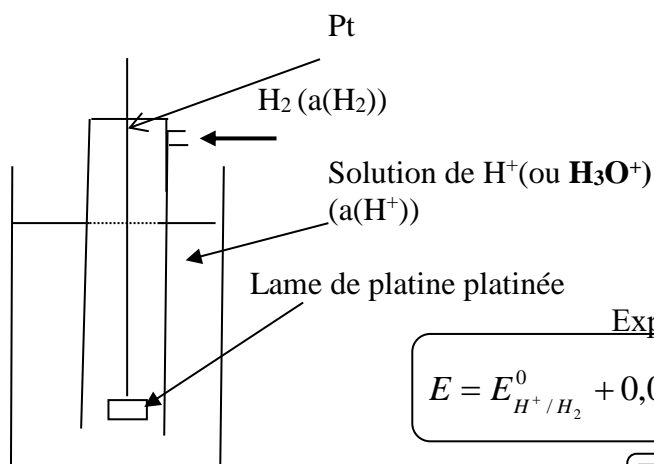
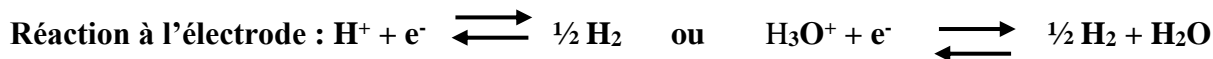
$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$

➤ électrode à gaz

Un gaz barbote dans une solution contenant sa forme oxydée ou réduite

Exemple 1 : l'électrode à hydrogène Pt/H⁺/H₂

Notation : Pt / H⁺ / H₂



Expression du potentiel d'électrode :

$$E = E_{H^+/H_2}^0 + 0,06 \cdot \log \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} \quad E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$$

A toute température : $E = -0,06 \cdot pH - 0,03 \cdot \log P_{H_2}$

Electrode standard (ESH)

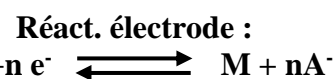
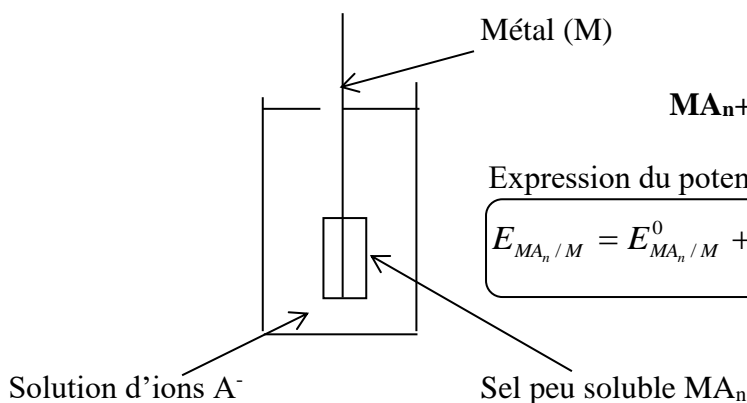
Avec : [H⁺] = 1 mol L⁻¹ (a(H⁺) = 1) ;
 P(H₂) = 1 bar (a(H₂) = 1); E°(H⁺/H₂) = 0,00 V. **E_{ESH} = 0 V**

NB : Le potentiel E de l'électrode standard à hydrogène (ESH) est égal zéro quel que soit la température.

III-3-2- Electrode métallique de deuxième espèce : Electrode anionique

Un métal en contact avec un de ses sels halogénés (Cl⁻ ou Br⁻) peu soluble, le tout plongeant dans un électrolyte contenant l'anion de la phase insoluble.

Notation: M / MA_n / A⁻

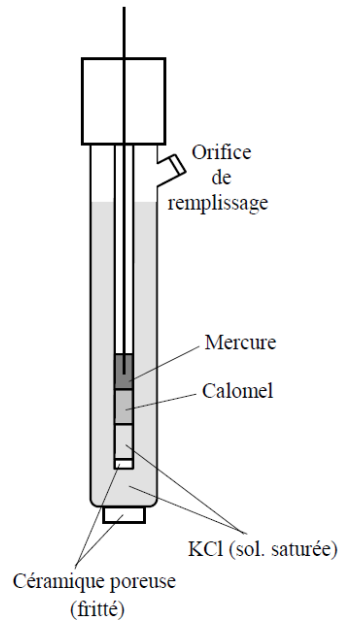


Expression du potentiel d'électrode :

$$E_{MA_n/M} = E_{MA_n/M}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{[A^-]^n}$$

EXEMPLES

- **L'électrode au calomel saturé (ECS)** : Le calomel est le nom courant du chlorure mercureux, $Hg_2Cl_2(s)$.



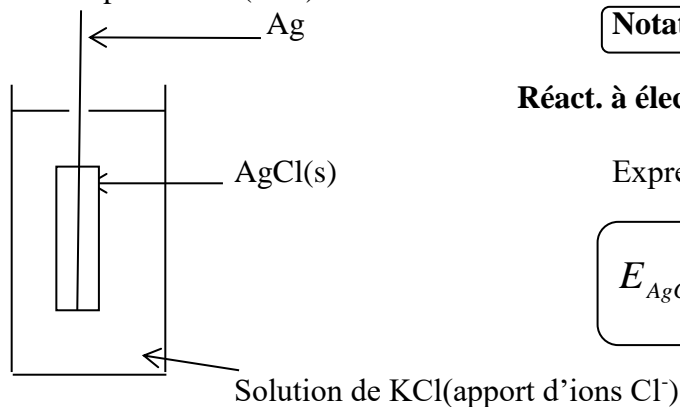
Notation : $Hg / Hg_2Cl_2(s) / Cl^-$

Réact. à élect : $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

$$E_{Hg_2Cl_2 / Hg} = E^0_{Hg_2Cl_2 / Hg} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

- **Electrode au chlorure d'argent.**

Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent solide (AgCl) est plongée dans une solution de chlorure de potassium (KCl).



Notation : $Ag / AgCl(s) / Cl^-$

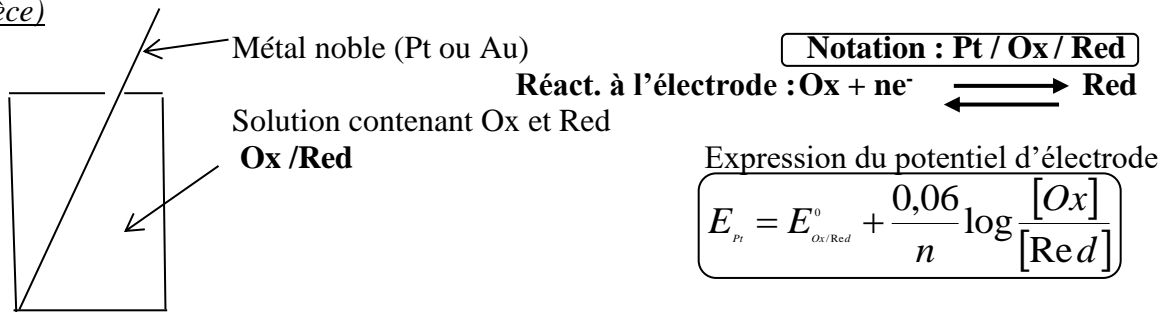
Réact. à électrode : $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

Expression du potentiel d'électrode :

$$E_{AgCl / Ag} = E^0_{AgCl / Ag} + 0,06 \cdot \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

3-/ Electrodes du 3^{ème} type : Electrode rédox

Une lame métallique inerte (en général Pt ou Au) plonge dans une solution contenant les deux espèces oxydée et réduite dissoutes du même couple Ox/Red (électrodes métalliques de troisième espèce)



Exemple : une lame de Pt plongeant dans une solution des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Notation : Pt/ Fe^{3+}/Fe^{2+}

Réact. à l'électrode : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Expression du potentiel de l'électrode de Pt :

$$E_{Pt} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

IV LA CELLULE GALVANIQUE (CELLULE VOLTAÏQUE OU PILE)

- deux demi-piles ou demi-cellules, séparées par une paroi poreuse ou reliées par un pont électrolytique (KCl, KNO_3 , NH_4NO_3 ...).
- fonctionne **en générateur** d'énergie électrique ; transforme l'énergie chimique de la réaction en énergie électrique récupérable à l'extérieur.

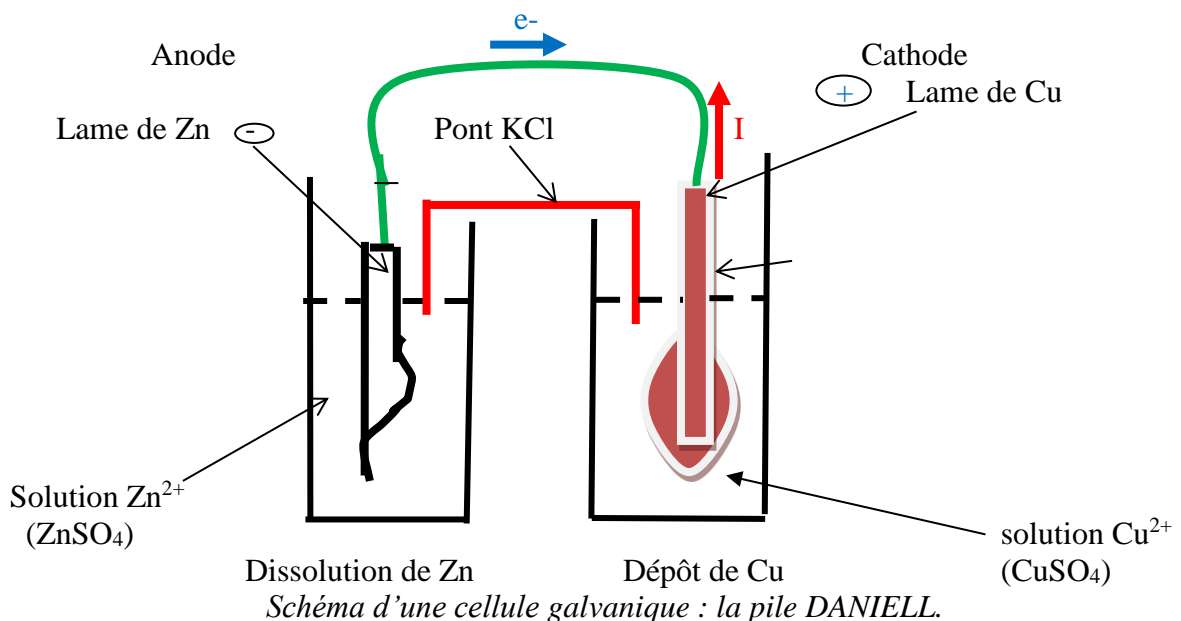
Exemple de la pile Daniell : deux couples

Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

➤ **bilan chimique defonctionnement (circuit est fermé)**

Observations :

- dissolution de la lame de zinc
- dépôt du cuivre sur la lame de Cu.



La pile DANIELL est symbolisée par :



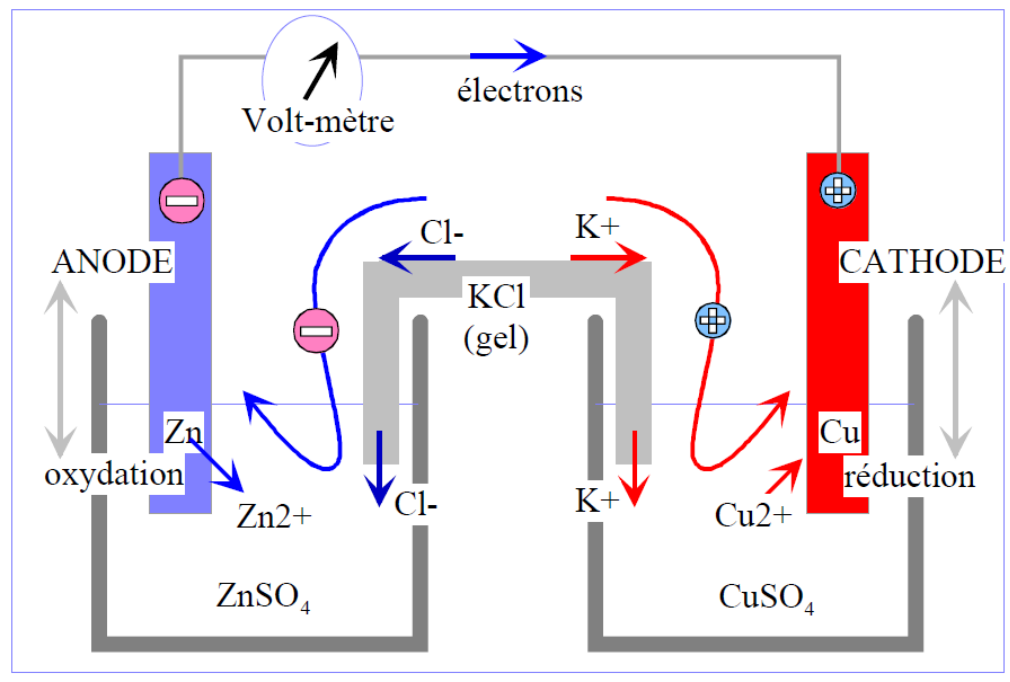
La double barre représente la jonction (ici le pont KCl) entre les deux électrolytes.

➤ Les réactions aux électrodes :



➤ Mouvement des porteurs de charges (circuit fermé)

- circuit extérieur : **électrons** du pôle (-) vers le pôle (+) ; courant I en sens inverse.
- circuit intérieur : *les ions K^+ migrent vers la cathode ; les Cl^- vers l'anode.*



➤ force electromotrice (f.e.m)

Si le dispositif ne débite pas, la tension positive aux bornes de la cellule galvanique calculée par :

$$E = E_{(+)} - E_{(-)}$$

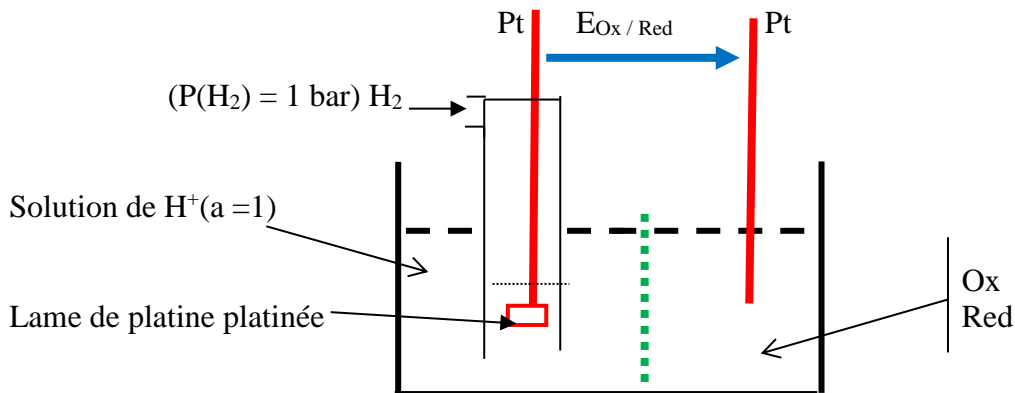
$E_{(+)}$ et $E_{(-)}$ potentiels d'équilibre des pôles positif et négatif respectivement.

EXERCICE D'APPLICATION 2 :

V - CLASSIFICATION DES COUPLES REDOX EN SOLUTION AQUEUSE

V-1. - CONVENTION POTENTIEL STANDARD D'ELECTRODE

L'ESH est l'électrode de référence ; son potentiel est pris conventionnellement égal à zéro.



Chaîne électrochimique (Pt/ H₂/ H⁺ // Ox / Red / Pt) pour la détermination du potentiel d'électrode

La f.e.m de cette pile lorsqu'elle ne débite pas :

$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = E_{\text{Ox/Red}}$$

$E_{\text{Ox/Red}}$ Potentiel d'électrode ou potentiel relatif du couple Ox/Red par rapport à l'ESH.

Conditions standards : potentiel standard du couple Ox/Red et se note $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$.

N.B. : dans la pratique, on utilise à la place de l'ESH, les électrodes de référence secondaires :

- **L'électrode au calomel saturé** (ECS), couramment employée comme électrode de référence car beaucoup plus commode d'emploi que l'ENH : $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$
- **Electrode au chlorure d'argent.**

Expression du potentiel d'électrode :

$$\Rightarrow E_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{AgCl/Ag}} + 0,06 \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

$E_{\text{AgCl/Ag}}$ ne dépend que de la concentration des ions chlorures (Cl⁻) : cette électrode de deuxième espèce Ag/AgCl(s)/Cl⁻ est dite indicateur des ions chlorures.

V-2. CLASSIFICATION DES COUPLES REDOX

V-2-1. VARIATION DE L'ENERGIE DE GIBBS : ΔG.

Enthalpie libre standard et potentiel d'oxydoréduction

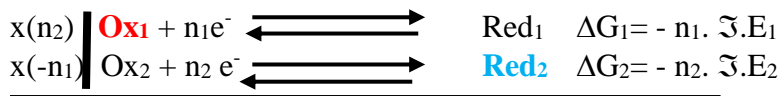
La variation d'enthalpie libre standard d'une réaction d'électrode (écrite dans le sens de la réduction) du type :



Conditions non standard : $\Delta G = -n \cdot \mathfrak{F} \cdot E_{\text{Ox/Red}}$;

V-3-2. CLASSIFICATION DES COUPLES REDOX

Soient deux couples Ox₁/ Red₁ et Ox₂/Red₂:



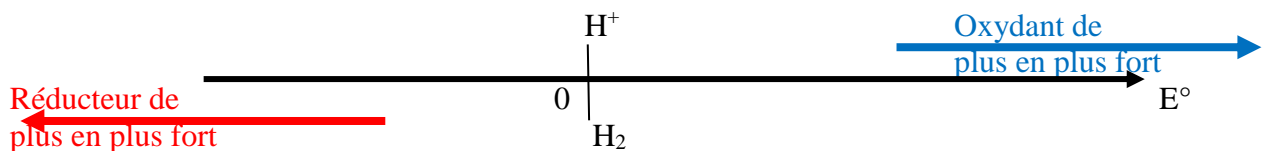
$\Rightarrow \Delta G = -n_1 \cdot n_2 \cdot \mathfrak{F} \cdot (E_1 - E_2)$; Le nombre d'électrons échangés est : $n_1 \cdot n_2$

La Réaction étant spontanée $\Rightarrow \Delta G < 0$

$\Rightarrow n_2 \Delta G_1 - n_1 \Delta G_2 < 0 \Rightarrow -n_1 \cdot n_2 \cdot \mathfrak{F} \cdot (E_1 - E_2) < 0 \Rightarrow E_1 - E_2 > 0 \Rightarrow E_1 > E_2$

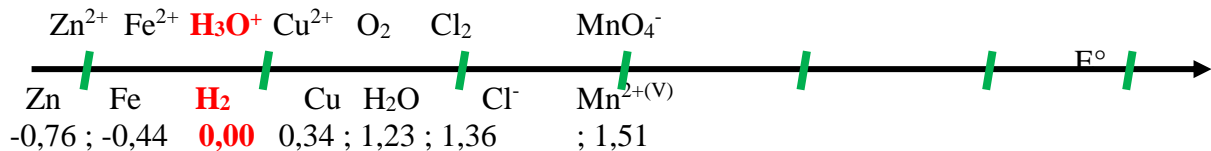
Ox₁ a alors une aptitude plus grande à fixer les électrons que Ox₂. On dit que **Ox₁ est un oxydant plus fort que Ox₂** et **Red₁ un réducteur plus faible que Red₂**.

ECHELLE DES POTENTIELS STANDARD



Echelle des potentiels normaux et classification des couples rédox.

Potentiels normaux de quelques couples rédox

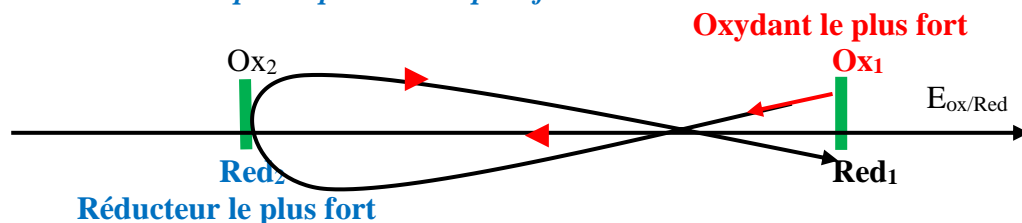


VI – PREVISION DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

VI-1 – A PARTIR DES POTENTIELS REDOX

1/- Réactions spontanées

Règle : la seule réaction possible a lieu entre la **forme oxydée du couple de potentiel le plus élevé** et la **forme réduite du couple de potentiel le plus faible**.



Sens des réaction rédox spontanées(γ)

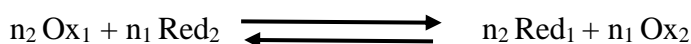
Application : détermination de la polarité d'une cellule galvanique

Dans une cellule galvanique, le pôle **+(cathode)** se trouve du côté du **couple de plus grand potentiel** et le pôle **-(anode)** du côté du **couple de potentiel le plus faible algébriquement**.

EXERCICE D'APPLICATION 3 :

VI-2. – A PARTIR DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE D'OXYDOREDUCTION.

Soient les demi-équations suivantes :



Constante d'équilibre :
$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \cdot [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1} \cdot [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

1/-Expression de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

A l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \cdot \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \cdot \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$n_1 \cdot n_2 [E_1^0 - E_2^0] = +0,06 \cdot [n_1 \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} - n_2 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}]$$

$$n_1 \cdot n_2 [E_1^0 - E_2^0] = +0,06 \cdot [\log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} - \log \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}}]$$

$$n_1 \cdot n_2 [E_1^0 - E_2^0] = +0,06 \cdot [\log \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2}}]$$

$$n_1 \cdot n_2 [E_1^0 - E_2^0] = +0,06 \cdot \log K$$

$$\log K = \frac{n_1 \cdot n_2 [E_1^0 - E_2^0]}{0,06} \quad \text{Expression} \Rightarrow \quad K = 10^{\left[\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,06} \right]}$$

2/- Constante d'équilibre et sens de la réaction d'oxydoréduction



$\Rightarrow E_1^0 - E_2^0 > 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ réaction spontanée entre Ox_1 et Red_2 (gauche à droite)

$\Rightarrow E_1^0 - E_2^0 < 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ réaction spontanée entre Ox_2 et Red_1 (droite à Gauche)

N.B. : en général, K est élevé pour les réactions d'oxydoréduction spontanées ; elles sont donc totales, non réversibles spontanément.

EXERCICE D'APPLICATION 4 :

Quelques applications de l'oxydoréduction

- **les piles** (salines ou alcalines), générateurs électriques non rechargeables dont les piles à combustibles pour lesquels l'alimentation continue permet d'obtenir un fonctionnement illimité dans les temps,
- **les accumulateurs** (acides ou alcalins), générateurs électriques rechargeables, ce qui impose que leurs systèmes rédox soient réversibles,
- **la protection des surfaces métalliques** : utilisation d'un revêtement résistant à la corrosion (peinture, oxyde formé par voie chimique ou électrochimique à la surface, dépôt métallique), protections cathodique et anodique (par anode sacrificielle, par courant imposé ou par passivation) ou par modification du milieu (température, concentration en espèces oxydantes, addition d'inhibiteurs).

Chapitre IV : EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE EN SOLUTION AQUEUSE

INTRODUCTION :

Notions de précipitation et de dissolution

Rappels :

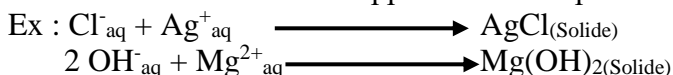
Solution aqueuse mélange homogène comprenant

- Solvant
- Soluté(s) dissouts dans le solvant

Constat :

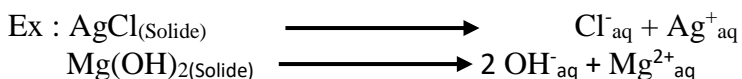
Addition d'ions (Cl⁻, OH⁻, S²⁻...) à une solution contenant certains ions métalliques

- Apparition d'une phase solide (solide ionique : constitué d'ions)



On dit que **le solide précipite : réaction de précipitation.**

La réaction inverse de la précipitation est dite **réaction de dissolution** du précipité



Objet :

- conditions de précipitation d'un solide
- lois quantitatives de l'équilibre solide - liquide.

I - EQUILIBRE SOLIDE – LIQUIDE

I-1 Solubilité-Saturation

Pour tout soluté (gaz, liquide, solide), il existe à une température donnée, **une concentration maximale, au-delà de quelle ce soluté ne peut plus être dissous**, c'est **la solubilité**. Une telle solution est dite **saturée**.

Pour les solutions contenant un excès de soluté (gaz, liquide, solide), lorsque le Solide est ionique, il s'établit un **équilibre hétérogène entre cristaux non dissous et ions en solution : équilibre solide-liquide**.

I-2 Produit de solubilité

On appelle **Produit de solubilité, noté K_s**, la **constante d'équilibre associée à la dissolution du précipité**.



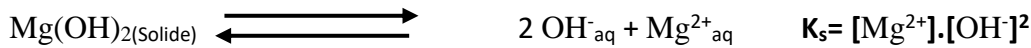
$$K_s = \frac{a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n}{a_{A_m B_n (s)}}$$

$K_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$

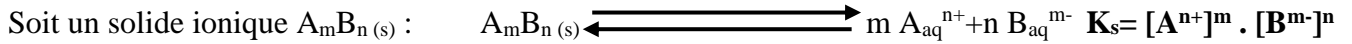
N.B. : K_s sans dimension ; les concentrations molaires sont exprimées en mol.L⁻¹.

K_s ne dépendent que de la température.

On définit : **$pks = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pks}$**



I-3 Conditions de l'équilibre solide – liquide

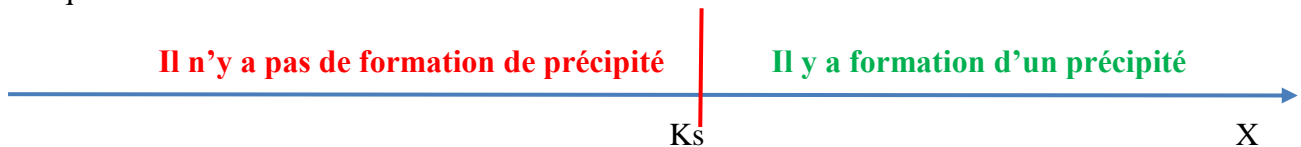


Posons $X = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$: **quotient de réaction** pour un état donné du système chimique

Ajoutons progressivement les ions B^{m-} à une solution contenant les ions A^{n+} . Plusieurs étapes sont observées :

- $X < K_s$, équilibre chimique n'est pas atteint, **il n'y a pas de précipitation** : *solution non saturée*.
- $X_{\text{eq}} = K_s$, **l'équilibre hétérogène** est réalisé : *la solution est saturée*
- $X > K_s$, **il y a précipitation** et *évolution du système jusqu'à l'équilibre $X_{\text{eq}} = K_s$*

NB : A partir de X, on peut donc déterminer si un précipité existe ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives.



Exemple d'application 1 :

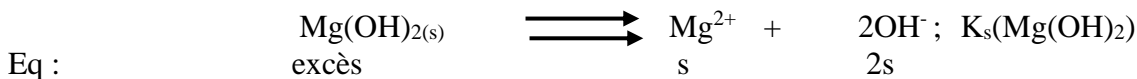
I-3 SOLUBILITE D'UN SOLIDE DANS L'EAU

1/ Définition

Solubilité ou **solubilité molaire (mol/L)** = nombre de moles maximum de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.

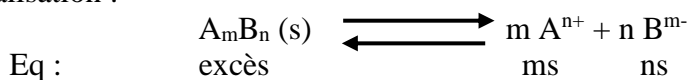
2/ Calcul de la solubilité d'un solide ionique

Bilan de matière à l'équilibre : s=solubilité



$K_s = [\text{Mg}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 ; K_s = s \times (2s)^2 = 4 s^3 \quad s = (K_s/4)^{1/3}$

Généralisation :



$[A^{n+}] = m \cdot s \quad ; \quad [B^{m-}] = n \cdot s$

Relation entre K_s et s :

\Rightarrow

$$s = \left[\frac{K_s}{m^m \cdot n^n} \right]^{\frac{1}{m+n}}$$

Exemple d'application 2 :

II-1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La loi de Van't OFF appliquée au K_s :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H}{R.T^2}$$

Avec T : température thermodynamique (en K)

ΔH : enthalpie de dissolution du solide

R : constante de gaz parfaits = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

Soient K_{s1} et K_{s2} respectivement à T_1 et T_2 :

$$\int_{K_{s1}}^{K_{s2}} d \ln K_s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R.T^2} .dT \Rightarrow [\ln K_s]_{K_{s1}}^{K_{s2}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

L'influence de la température dépend du signe de ΔH :

♦ Si $\Delta H > 0$ (dissolution endothermique), pour $T_2 > T_1$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \Rightarrow \ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} > 0 \Rightarrow \frac{K_{s2}}{K_{s1}} > 1 \Rightarrow K_{s2} > K_{s1}$$

\Rightarrow **La solubilité s augmente quand T augmente :**

- en chauffant un tel précipité \Rightarrow dissolution possible ;

♦ Si $\Delta H < 0$ (dissolution exothermique), pour $T_2 > T_1 \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} < 0 \Rightarrow \frac{K_{s2}}{K_{s1}} < 1 \Rightarrow K_{s2} < K_{s1}$$

\Rightarrow **La solubilité s diminue quand T augmente.**

- par échauffement \Rightarrow apparition d'une phase solide à partir d'une solution (recristallisation).

Exemple d'application 3 :

II-2 EFFET D'IONS COMMUNS

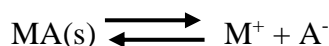
Le fait d'avoir l'un des ions (A^{n+} ou B^{m-}) du solide ionique ($A_m B_n$) dans la solution où on le dissout, le rend moins soluble (loi de Henry Le chatelier) : le phénomène est appelé **effet d'ions communs**.

Exemple d'application 4 :

II- 3. INFLUENCE DU pH

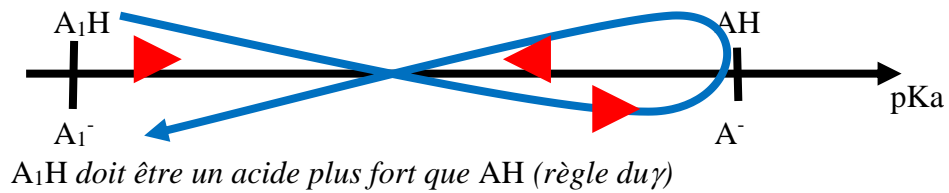
- Sur la solubilité des sels d'acides faibles

Soit l'équilibre de solubilité MA :



i A^- = anion basique : avec un acide A_1H





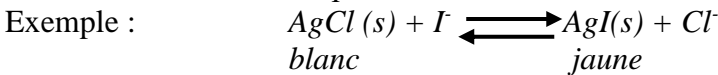
⇒ La formation de AH déplace l'équilibre de solubilité de MA dans le sens de la dissociation de ce dernier (loi de Le Chatelier) : **augmentation de la solubilité de MA .**

II-4 FORMATION D'UN COMPLEXE

Lorsque A^{n+} ou B^{m-} , participe à la formation d'un complexe, **l'équilibre de solubilité de $AmBn(s)$ est déplacé dans le sens de la redissolution du solide.**

II-5 FORMATION D'UN AUTRE SEL PEU SOLUBLE

La formation d'un solide peut se faire au détriment d'un autre.



$$K = \frac{[Cl^-]}{[I^-]} \Rightarrow K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[Ag^+][I^-]} \Rightarrow K = \frac{K_{s(AgCl)}}{K_{s(AgI)}}$$

A.N. : $K_s(AgCl)=1,6 \cdot 10^{-10}$; $K_s(AgI)=1,5 \cdot 10^{-16}$ $K = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,06 \cdot 10^6 \gg 1$

$K \gg 1$, déplacement dans le sens de la formation de l'iodure d'argent.

III APPLICATIONS ANALYTIQUES

- la purification de substances chimiques,
- l'élimination d'espèces gênantes
- caractérisation de certains ions.

PRECIPITATION FRACTIONNEE

Un même réactif peut précipiter l'un après l'autre plusieurs espèces chimiques différentes: On dit qu'on procède à une **précipitation sélective** ou **fractionnée**.

Exemples d'application 8 :

On précipite les ions Ba^{2+} et Ca^{2+} d'un mélange contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de Baryum ($BaCl_2$) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ chlorure de calcium ($CaCl_2$) en ajoutant progressivement du sulfate de sodium (Na_2SO_4) sans variation de volume.

1/ Lequel des deux sulfates précipite le premier ?

2/ Calculer $C(Ba^{2+})$ en solution quand $CaSO_4$ commence à précipiter ?

On donne : $K_s(BaSO_4) = 10^{-9,9}$; $K_s(CaSO_4) = 10^{-4,6}$.

PRODUITS DE SOLUBILITE EN SOLUTION AQUEUSE A 298 K

COMPOSES	EXPRESSIONS DE K _s	K _s
AgOH	$[Ag^+].[OH^-]$	$1,95.10^{-8}$
Ag ₂ CrO ₄	$[Ag^+]^2.[CrO_4^{2-}]$	$1,12.10^{-12}$
AgCO ₃	$[Ag^+].[CO_3^{2-}]$	$8,13.10^{-12}$
AgCl	$[Ag^+].[Cl^-]$	$1,77.10^{-10}$
AgBr	$[Ag^+].[Br^-]$	$4,95.10^{-13}$
AgI	$[Ag^+].[I^-]$	$8,32.10^{-17}$
BaCrO ₄	$[Ba^{2+}].[CrO_4^{2-}]$	$1,17.10^{-10}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}]$	$1,07.110^{-8}$
BaF ₂	$[Ba^{2+}].[F^-]^2$	$1,05.10^{-8}$
CaCO ₃	$[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$	$3,80.10^{-8}$
Ca(OH) ₂	$[Ca^{2+}].[OH^-]^2$	$5,50.10^{-6}$
CaSO ₄	$[Ca^{2+}].[SO_4^{2-}]$	$2,40.10^{-5}$
CaF ₂	$[Ca^{2+}].[F^-]^2$	$3,39.10^{-11}$
CdS	$[Cd^{2+}].[S^{2-}]$	$7,94.10^{-27}$
Cu(OH) ₂	$[Cu^{2+}].[OH^-]^2$	$3,16.10^{-19}$
CuS	$[Cu^{2+}].[S^{2-}]$	$6,31.10^{-36}$
Fe(OH) ₂	$[Fe^{2+}].[OH^-]^2$	$7,94.10^{-16}$
Fe(OH) ₃	$[Fe^{2+}].[OH^-]^3$	$2,51.10^{-39}$
FeS	$[Fe^{2+}].[S^{2-}]$	$6,31.10^{-18}$
Hg ₂ Cl ₂	$[Hg^+]^2.[Cl^-]^2$	$1,32.10^{-18}$
Mg(OH) ₂	$[Mg^{2+}].[OH^-]^2$	$1,82.10^{-11}$
MgCO ₃	$[Mg^{2+}].[CO_3^{2-}]$	$1,00.10^{-5}$
MgF ₂	$[Mg^{2+}].[F^-]^2$	$7,08.10^{-9}$
Mn(OH) ₂	$[Mn^{2+}].[OH^-]^2$	$1,91.10^{-13}$
Pb(OH) ₂	$[Pb^{2+}].[OH^-]^2$	$8,13.10^{-17}$
PbSO ₄	$[Pb^{2+}].[SO_4^{2-}]$	$1,66.10^{-8}$
PbCrO ₄	$[Pb^{2+}].[CrO_4^{2-}]$	$1,78.10^{-14}$
PbCl ₂	$[Pb^{2+}].[Cl^-]^2$	$1,62.10^{-5}$
PbI ₂	$[Pb^{2+}].[I^-]^2$	$6,46.10^{-9}$
SrSO ₄	$[Sr^{2+}].[SO_4^{2-}]$	$2,51.10^{-7}$
TiBr	$[Ti^+].[Br^-]$	$3,45. 10^{-6}$
TiCl	$[Ti^+].[Cl^-]$	$1,75. 10^{-4}$

Chapitre V :**COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE****I – GENERALITES****I.1. – DEFINITIONS****- Complexe et Ligands**

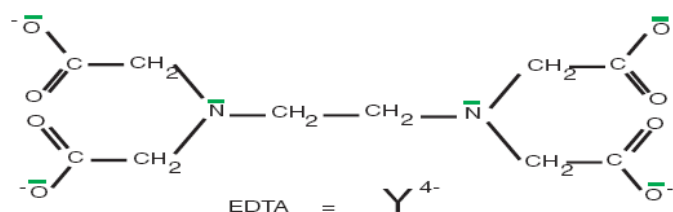
Edifice polyatomique formé d'un ion ou un **atome central** lié à des atomes, molécules ou ions appelés **ligands** ou **coordinats**.

- Indice de coordination ou coordinnence de l'ion central : nombre de ligands directement liés à l'atome central.
- Charge d'un complexe : La somme algébrique des charges de l'ion central avec celle des ligands.
- Complexe simple : chaque coordinat, dit *monodenté* (*monodentate*), est liée à l'ion central par une seule liaison .



- Chélates ou complexes internes : Un même ligand, dit *polydenté* (*ou polydentate*) établit plusieurs liaisons avec l'atome central ; ces ligands sont appelés **CHELATEURS**.

Exemple : éthylène diamine tétraacétique (EDTA : ligand hexadentate.)



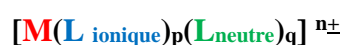
Ion éthylènediamminetetraacétate (E.D.T.A)

I.2. – NOMENCLATURE DES COMPLEXES

Règles précises établies par l'IUPAC.

a) – Ecriture de la formule

- **écrite entre crochets** de manière à distinguer l'édifice des autres ions qui assurent la neutralité de la solution. A l'intérieur des crochets, dans l'ordre :



Pour chaque groupe de ligands (ionique ou neutre) : ranger dans l'**ordre alphabétique des noms des atomes directement liés à l'atome central**, les symboles ou formules.

Complexe	Ligand neutre	Ligand Ionique	Nom atome lié à l'atome central	
			Ligand neutre	Ligand ionique
[PtCl ₂ (NH ₃)H ₂ O]	NH ₃ H ₂ O	Cl ⁻	Azote Oxygène	Chlore
[Co(CN) ₄ (NH ₃) ₂]	NH ₃	CN ⁻	Azote	Carbone

b) Nom du complexe

□ Structure des noms de complexes

Cationique : [nom des ligands] [nom de l'ion central] (n.o. du cation)

Anionique : [nom des ligands] [nom de l'ion central] suffixe « ate » (n.o. du cation)

Neutre : [nom des ligands] [nom de l'ion central] (n.o. du cation)

□ Désignation des ligands

- Neutres et cationiques conservent leurs noms habituels sauf : H₂O: aqua ; NH₃: ammine ; NO: nitrosyle; CO : carbonyle.

- Anioniques ont des noms se terminant par O.

Anion en	...ure	...ite	...ate
Ligand en	...uro	...ito	...ato
Nom ion	hydrure(H ⁻)	Nitrite (NO ₂ ⁻)	Sulfate (SO ₄ ²⁻)
Nom ligand	hydruro	nitrito	sulfato

N.B. : les radicaux organiques utilisés comme ligands gardent leurs noms habituels : (CH₃ = méthyl ; C₆H₅ = phényl ...).

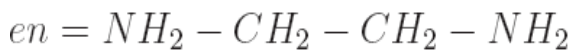
Des exceptions à cette dernière règle :

Formule	Cl ⁻	H ⁻	O ₂ ²⁻
Nom de l'ion	chlorure	hydrure	peroxyde
Nom du ligand	chloro	hydruro ou hydro	peroxo

Formule	O ²⁻	CN ⁻	OH ⁻
Nom de l'ion	oxygène	cyanure	Hydroxyde
Nom du ligand	oxo	cyano	hydroxo

NOMS DE QUELQUES LIGANDS USUELS

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
H^-	hydrure	OCN^-	cyanato	SO_3^{2-}	sulfito
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
OH^-	hydroxo	NH_2^-	amido	ClO_3^-	chlorato
S^{2-}	thio	N_3^-	azido ou azoturo	ClO_2^-	chlorito
I^-	iodo	$NHOH^-$	hydroxylamido	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrate	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NO_2^-	nitrito	NH_3	ammine
F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	sulfato	CO	carbonyl
CO_3^{2-}	carbonato	NO	nitrosyl	CN^-	cyano
PO_4^{3-}	phosphato	<i>en</i>	éthylènediamine	CH_3COO^-	acétato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato	$C_6H_4(COO)_2^{2-}$	phtalato	$C_6H_4(OH)(COO)_2^-$	salicylato



❑ **Désignation de l'ion central**

- complexe cationique ou neutre, pas de modification.
- complexe est anionique, terminaison par *ATE*

❑ **n.o de l'ion central** : écrit en chiffres romains entre parenthèses.

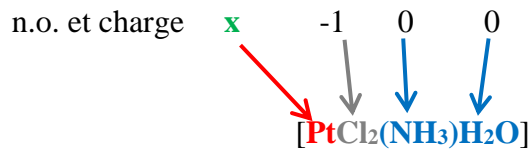
❑ **Préfixe numérique** : précède le nom des ligands d'une espèce donnée ;

Nbre ligands	2	3	4	5	6
Préfixe num	Di ou bis	Tri ou tris	Tétra ou tétrakis	Penta ou pentakis	Hexa ou hexakis

Nbre ligands	7	8	9	10	11	12
Préfixe num	Hepta	Octa	Nona ou ennea	Déca	Undéca	Dodéca

N.B : détermination du n.o de l'atome central. Soit x ce nombre :

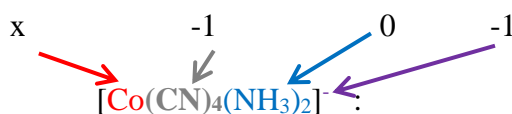
$x + \Sigma \text{charge des ligands} = \text{charge du complexe}$



Exemple 1 :

$x + [2.(-1)] + 0 + 0 = 0 \Rightarrow x = +II$
 [PtCl₂(NH₃)₂H₂O] complexe **Ammine aqua dichloro platine (II)**

Exemple 2 :



$x + [4.(-1)] + 0 = -1 \Rightarrow x = III$ ion complexe **diammine tétracyano cobaltate (III)**

Exemple 3 : $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{NH}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{5+}$:

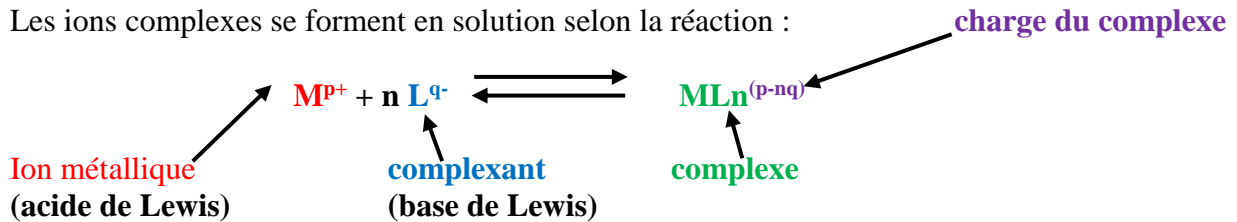
Ion complexe **pentamminecobalt(III)-μ-amidotétrammineaquacobalt(III)**

EXERCICE APPLICATION 1

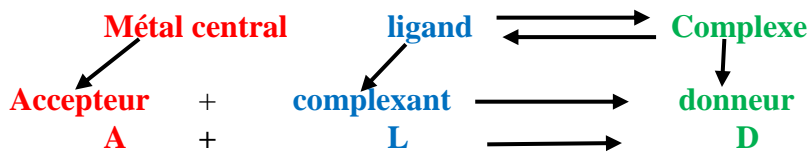
II – ETUDE DES COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE.

II.1 – COUPLE DONNEUR-ACCEPTEUR DE LIGAND

Les ions complexes se forment en solution selon la réaction :



L'équilibre de formation du complexe peut s'écrire :



Deux espèces chimiques reliées par l'échange de particules autres que les électrons constituent un **couple donneur–accepteur** de ligands (particules échangées) ; la réaction qui en résulte est une **complexation**.

Nous simplifions l'écriture : $\text{M} + n \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$ charges comprises

II.2. – CONSTANTE DE DISSOCIATION et CONSTANTE DE FORMATION D'UN COMPLEXE

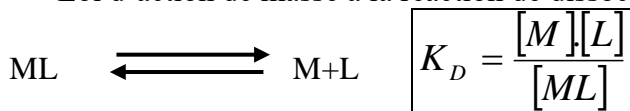
➤ Complexe composé d'un ion central et d'un ligand, ML

- Loi d'action de masse à la réaction de formation du complexe :



K_F (parfois noté β) **constante de formation du complexe** ML.

- Loi d'action de masse à la réaction de dissociation du complexe :



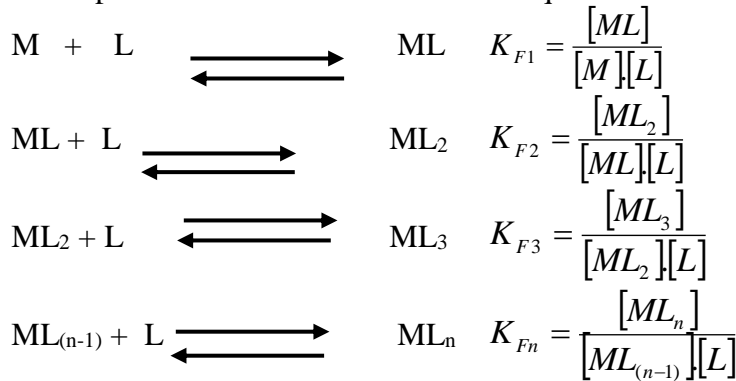
K_D est appelée **constante de dissociation du complexe** ML.

N.B. : entre les deux constantes on a la relation

$$K_F = \frac{1}{K_D}$$

➤ Complexes successifs

Si le complexe est constitué de plusieurs ligands, très souvent les complexes de nombre de coordination intermédiaire peuvent exister et conduire à des équilibres successifs :



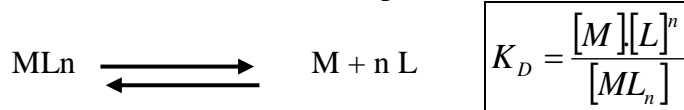
$K_{F1} \dots \dots \dots K_{Fn}$ sont les **constantes de formation des complexes successifs** $ML \dots \dots ML_n$. On peut de même, définir **une constante de dissociation, pK_{Di} , correspondant à chaque étape** de dissociation du complexe.

Constante globale de formation du complexe ML_n : β_n



Relation : $\beta_n = K_{F1} \times K_{F2} \times K_{F3} \times \dots \dots \dots K_{Fn}$.

- Réaction de dissociation du complexe :



K_D : constante de dissociation du complexe ML_n

N.B : entre les deux constantes on a la relation $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{1}{K_D}$

Plus β_n est grand et plus K_D est petit plus un complexe est stable.

Caractérisation des complexes par **$pK_D = - \log K_D = \log(\beta_n)$**

Exercice d'application2:

II.4. – CLASSIFICATION DES COMPLEXES

On classe les complexes en deux catégories suivant la valeur de K_D

a – Complexes parfaits

K_D est très faible

⇒ très grande stabilité du complexe

⇒ très faible dissociation (ions masqués ou dissimulés par la formation du complexe).

En général, **si $pK_D > 5$, la formation du complexe est quantitative sauf en solution très diluée.**

Exemple : Ion complexe hexacyanoferrate(II) $[Fe(CN)_6]^{4-} \Rightarrow pK_D = 24$

b – Complexes imparfaits

$pK_D < 2 \Rightarrow$ La solution a les propriétés des ions constitutifs (complexe en concentration négligeable).

Exemple : ion complexe fluoromercure(II) $HgF^+ \Rightarrow pK_D = 1,15$

II.5. – DOMAINE DE PREDOMINANCE DES ESPECES

➤ COMPLEXE ML

Soit l'équilibre de dissociation du complexe ML : $ML \rightleftharpoons M+L$

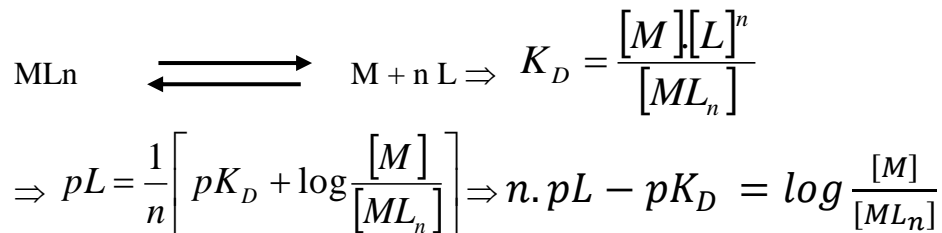
$$K_D = \frac{[M][L]}{[ML]} \Rightarrow pK_D = -\log[L] - \log \frac{[M]}{[ML]} \Rightarrow pL = pK_D + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

avec $pL = -\log [L]$

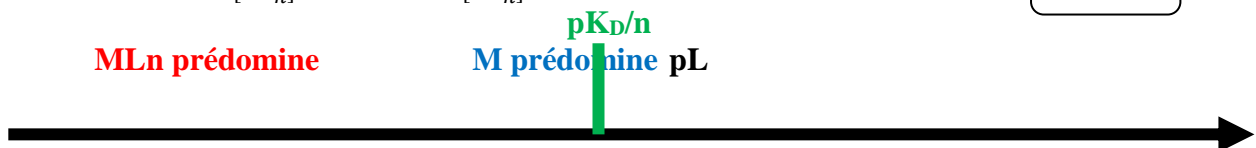
- Si $pL > pK_D \Rightarrow \log \frac{[M]}{[ML]} > 0 \Rightarrow \frac{[M]}{[ML]} > 1$
 $\Rightarrow [M] > [ML] \Rightarrow$ l'accepteur prédomine en solution

- Si $pL < pK_D \Rightarrow \log \frac{[M]}{[ML]} < 0$
 $\Rightarrow [M] < [ML] \Rightarrow$ le complexe prédomine en solution

Domaine de prédominance des espèces :

➤ COMPLEXE ML_n 

Si M prédomine : $\frac{[M]}{[ML_n]} > 1 \Rightarrow \log \frac{[M]}{[ML_n]} > 0 \Rightarrow n \cdot pL - pK_D > 0 \Rightarrow pL > \frac{pK_D}{n}$



II.6. – DOMAINE DE PREPONDERANCE DES ESPECES

Rappel convention : $X \ll Y$ si $\frac{X}{Y} \leq \frac{1}{10}$

- Si ML est prépondérant

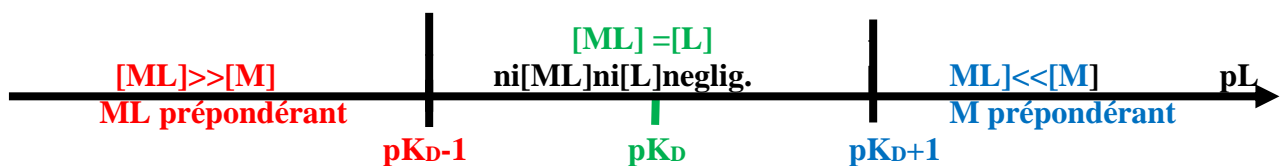
$$\Rightarrow \frac{[M]}{[ML]} = \frac{K_D}{L} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow pL \leq pK_D - 1$$

- Si M est prépondérant

$$\Rightarrow \frac{[M]}{[ML]} = \frac{K_D}{L} \geq 10 \Rightarrow pL \geq pK_D + 1$$

- Si $[ML] = [M] \Rightarrow pL = pK_D$

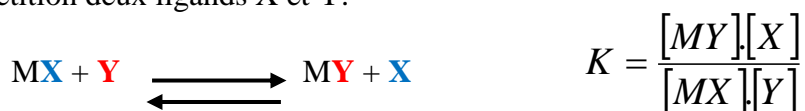
Domaine de prépondérance des espèces :



II.7. – PREVISION DES REACTIONS

1/ Compétition entre deux ligands (pour un même cation)

Compétition deux ligands X et Y :



Cte de dissociation de MX :

$$K_{D_X} = \frac{[M][X]}{[MX]}$$

Cte de dissociation de MY :

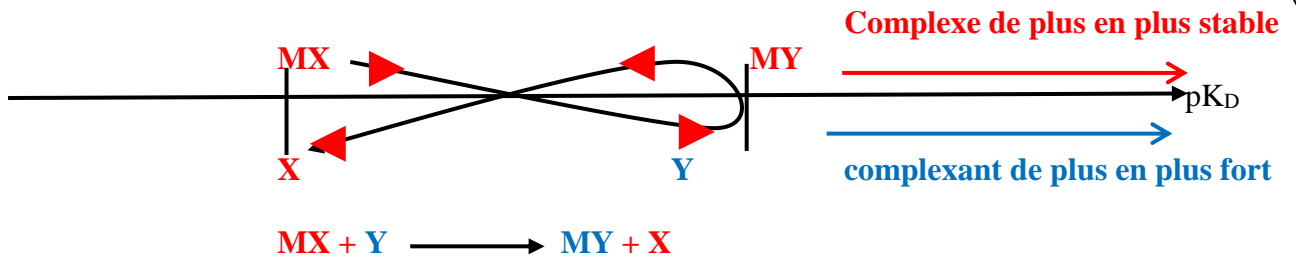
$$K_{D_Y} = \frac{[M][Y]}{[MY]}$$

$$K = \frac{[MY][X]}{[MX][Y]} = \frac{K_{D_X}}{K_{D_Y}}$$

si $K > 1$ Soit $K_{D_X} > K_{D_Y} \Rightarrow pK_{D_X} < pK_{D_Y}$

La réaction est déplacée en faveur de la formation du complexe MY

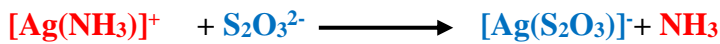
Règle : Un complexant Y de M détruit tout complexe MX de M si $pK_{D_x} < pK_{D_y}$



On dit que Y est un **complexant plus fort** que X ou MY est un **complexe plus stable** que MX.

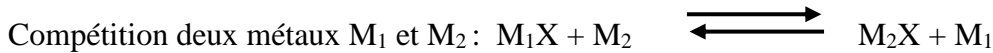
Exemple : $pK_D([Ag(NH_3)]^+) = 3,3$ $pK_D([Ag(S_2O_3)]^-) = 7,4$

L'ion thiosulfate déplace le groupement ammoniac du complexe ammineargent (I):



N.B : Si plusieurs complexes d'un même ion central existent en solution, l'addition d'un complexant plus fort détruit d'abord le complexe le moins stable.

2/ *Compétition entre deux métaux (pour un même ligand)*



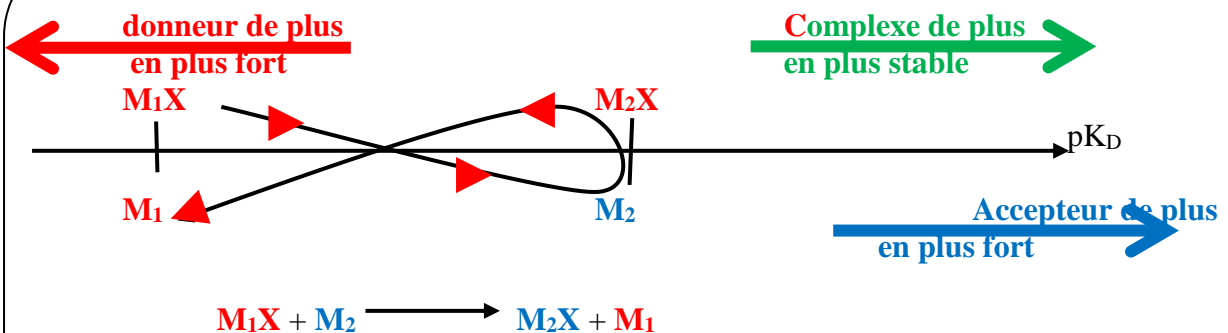
Constante d'équilibre
$$K = \frac{[M_2X][M_1]}{[M_1X][M_2]}$$

La constante K peut s'exprimer en fonction des constantes de dissociation des complexes M_1X et M_2X :

$$K = \frac{[M_2X][M_1]}{[M_1X][M_2]} = \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}}$$

si $K > 1$; soit $K_{D_1} > K_{D_2} \Rightarrow pK_{D_1} < pK_{D_2}$ la formation du complexe M_2X favorisée

Règle : Un accepteur donné M_2 du complexant X détruit tout complexe M_1X de X de pK_D inférieur



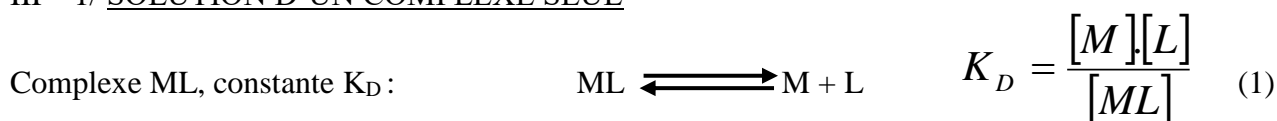
On dit que M_2 est un **accepteur plus fort** que M_1 ou M_1X est un **donneur plus fort** que M_2X (complexe plus stable que M_1X).

N.B : Si un complexant peut réagir avec plusieurs accepteurs en solution, il se forme d'abord le complexe le plus stable.

III CALCUL DE CONCENTRATION DES COMPLEXES EN SOLUTION

Connaître la composition de la solution contenant un complexe ou un mélange de complexes.

III – 1/ SOLUTION D'UN COMPLEXE SEUL



Soit C_0 la concentration analytique du complexe en solution.

- CQM par rapport à M : $[ML] + [M] = C_0$ (2)
- Relation d'échange de ligand : $[M] = [L]$ (3)
- APPROXIMATIONS

Dissociation complexe	Faible	Totale	Moyenne
pL	$\frac{1}{2}(pK_D - \log C_0)$	$-\log C_0$	$[L]^2 + K_D[L] - K_D.C_0 = 0$
Validité	$pK_D + \log C_0 \geq 2$	$pK_D + \log C_0 \leq -1$	$-1 < pK_D + \log C_0 < 2$
Stabilité complexe	Complexe ML + stable que M_{aq}	Complexe ML - stable que M_{aq}	Ni ML ni M_{aq} à négliger

Exercice d'application 3:

IV APPLICATIONS ANALYTIQUES

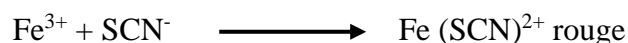
De nombreuses méthodes analytiques mettent en œuvre la formation de complexes

IV- 1 / ANALYSE QUALITATIVE

a/ IDENTIFICATION DES IONS EN SOLUTION

- ◆ Certains ions forment des complexes dont la couleur caractéristique en présence d'un complexant donné, permet leur identification.

Exemple : les ions fer(III) forment le complexe thiocyanatofer(III) en présence d'ions thiocyanate selon :



b/ DISSIMULATION DES IONS EN SOLUTION

- ◆ Lors de la caractérisation de certaines espèces en solution, il est parfois nécessaire d'éliminer les espèces gênantes (celles qui donnent la même réaction que celle recherchée). On procède par dissimulation des espèces gênantes par action d'agents complexants.

Exemple : dissimulation des ions cuivriques (Cu^{2+}) par complexation avec les ions cyanure CN^- lors de la caractérisation des ions Cd^{2+} .

IV- 2 / ANALYSE QUANTITATIVE

La formation de complexes est utilisé dans les dosages colorimétriques, protométriques ou complexométriques . Ces derniers sont basés sur :

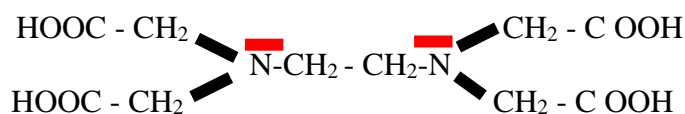
- la formation de complexes très stables ; l'utilisation de chélateur tels que les complexons I, II et III est courant

Complexon I :



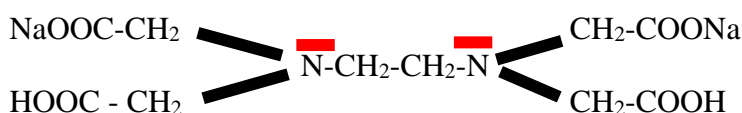
acide aminotriacétique

Complexon II :



Acide éthylènediamminetétracétique (EDTA)

Complexon III :

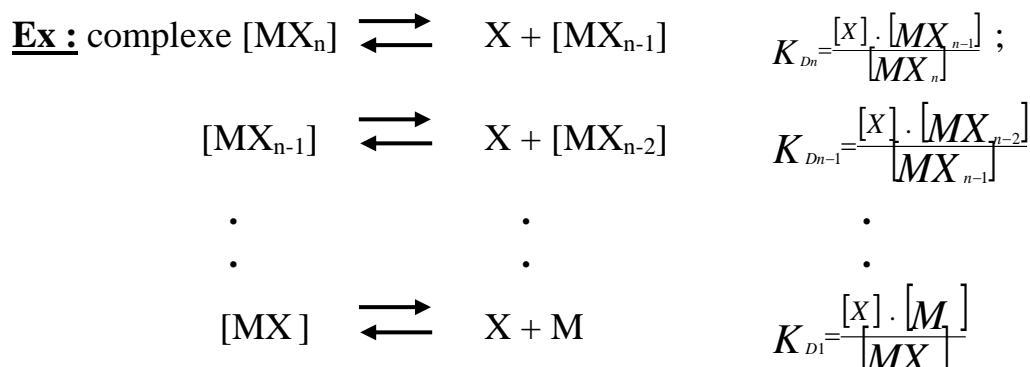


Na₂H₂EDTA (sel disodique) ou Na₂H₂Y

- l'utilisation d'indicateurs de fin de réaction ou de courbes de titrage pour déceler le fin de la réaction de complexation

IV- 3 / AUTRES APPLICATIONS

- **En métallurgie** : l'extraction de l'or des minerais pauvres (0,001%) se fait par complexation au moyen d'ions cyanures (CN⁻) ;
- **traitement des eaux** : élimination de certains ions métalliques (Fe²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺) par formation de chélates avec l'EDTA ou avec de phosphates (Na₅P₃O₁₀ par ex.) ;
- **Biologie** : le transport de l'O₂ se fait par formation d'un complexe appelé oxyhémoglobine entre l'hémoglobine et l'oxygène. L'hémoglobine ayant plus d'affinité pour le CO que pour O₂, la fixation de CO peut provoquer une intoxication (par asphyxie) en empêchant l'oxygénation de l'organisme.

CONSTANTES DE DISSOCIATION DE QUELQUES COMPLEXES

Ligand	Ion central	Complexe	pK _{D1}	pK _{D2}	pK _{D3}	pK _{D4}	pK _{D5}	pK _{D6}
Br ⁻	Ag ⁺	[Ag(Br) ₄] ³⁻	4,15	2,96	0,84	0,94		
	Cd ²⁺	[Cd(Br) ₄] ²⁻	1,56	0,46	0,23	0,41		
	Hg ²⁺	[Hg(Br) ₄] ²⁻	9,05	8,28	2,41	1,26		
Cl ⁻	Ag ⁺	[Ag(Cl) ₄] ³⁻	2,85	1,87	0,32	0,86		
	Fe ²⁺	[Fe(Cl) ₂]	0,36	0,04				
	Fe ³⁺	[Fe(Cl) ₄] ⁻	0,62	0,11	-1,40	-1,92		
	Hg ²⁺	[Hg(Cl) ₄] ²⁻	6,74	6,48	0,85	1,0		
	Pb ²⁺	[Pb(Cl) ₄] ²⁻	0,88	0,61	-0,40	-0,15		
CN ⁻	Ag ⁺	[Ag(CN) ₃] ²⁻	pK ₁ +pK ₂ = 20,7		1,0			
	Cu ²⁺	[Cu(CN) ₄] ²⁻	$\sum_1^4 pK_i = 27,3$					
	Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	$\sum_1^6 pK_i = 24$					
	Fe ³⁺	[Fe(CN) ₆] ³⁻	$\sum_1^6 pK_i = 31$					
	Hg ²⁺	[Hg(CN) ₄] ²⁻	18,0	16,7	3,8	3,0		
F ⁻	Ag ⁺	[Ag(F)]	0,4					
	Al ³⁺	[Al(F) ₆] ³⁻	6,1	5,0	3,85	2,7	1,6	0,5
	Fe ³⁺	[Fe(F) ₃]	5,2	3,9	2,8			
	Hg ²⁺	[Hg(F)] ⁺	1,6					
I ⁻	Cd ²⁺	[Cd(I) ₄] ²⁻	5,48	5,14	4,56	3,56		
	Hg ²⁺	[Hg(I) ₄] ²⁻	12,87	10,95	3,78	2,23		
NH ₃	Ag ⁺	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	3,3	2,9				
	Cu ⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	6,2	4,7				
	Cu ²⁺	[Cu(NH ₃) ₆] ²⁺	4,1	3,5	2,9	2,1	-0,5	-2,5
	Hg ²⁺	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	8,8	8,7	1,0	0,9		
	Ni ²⁺	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	2,8	2,2	1,7	1,2	0,75	0,03
	Zn ²⁺	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	2,37	2,44	2,5	2,15		

CONSTANTE DE DISSOCIATION DE QUELQUES COMPLEXES (SUITE)

Ligand	Ion central	Complexe	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	PK ₆
OH ⁻	Ag ⁺	[Ag(OH) ₂] ⁻	2,0	1,72				
	Al ³⁺	[Al(OH) ₂] ⁺	9,05	10,36				
	Ba ²⁺	[Ba(OH)] ⁺	0,68					
	Ca ²⁺	[Ca(OH)] ⁺	1,51					
	Cd ²⁺	[Cd(OH) ₄] ²⁻	4,16	4,23	0,69	-0,32		
	Co ²⁺	[Co(OH) ₃] ⁻	1,8	7,4	1,3			
	Cu ²⁺	[Cu(OH)] ⁺	6,3					
	Fe ²⁺	[Fe(OH) ₄] ²⁻	5,7	3,7	0,6	-0,4		
	Fe ³⁺	[Fe(OH) ₂] ⁺	11,7	10,64				
	Hg ²⁺	[Hg(OH) ₂]	10,3	11,4				
	Mg ²⁺	[Mg(OH)] ⁺	2,6					
	Mn ²⁺	[Mn(OH)] ⁺	3,4					
	Ni ²⁺	[Ni(OH) ₃] ⁻	3,4	6,8	2,8			
	Zn ²⁺	[Zn(OH) ₄] ²⁻	4,15	6,0	4,1	1,26		
SCN ⁻	Ag ⁺	[Ag(SCN) ₄] ³⁻	4,7	3,5	1,2	0,2		
	Fe ³⁺	[Fe(SCN) ₂] ⁺	2,1	1,3				
	Hg ²⁺	[Hg(SCN) ₄] ²⁻	pK ₁ +pK ₂ = 19,6		1,7	0,6		
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₃] ⁵⁻	7,4	5,4	0,8			
Y ⁴⁻ (EDTA)	Ag ⁺	[Ag(Y)] ³⁻	7,3					
	Al ³⁺	[Al(Y)] ⁻	16,1					
	Ba ²⁺	[Ba(Y)] ²⁻	7,8					
	Ca ²⁺	[Ca(Y)] ²⁻	10,7					
	Cr ³⁺	[Cr(Y)] ⁻	24					
	Cu ²⁺	[Cu(Y)] ²⁻	18,8					
	Fe ²⁺	[Fe(Y)] ²⁻	14,3					
	Fe ³⁺	[Fe(Y)] ⁻	25,1					
	Hg ²⁺	[Hg(Y)] ²⁻	21,8					
	Mg ²⁺	[Mg(Y)] ²⁻	8,7					
	Ni ²⁺	[Ni(Y)] ²⁻	18,6					
	Pb ²⁺	[Pb(Y)] ²⁻	18,3					
	Sr ²⁺	[Sr(Y)] ²⁻	8,6					
Zn ²⁺	[Zn(Y)] ²⁻	16,3						

Tableau des valeurs des log β_i à 25 °C DE QUELQUES COMPLEXES $\beta_i = \frac{[AL_i]}{[A][L]^i}$

Ligand	Ion centrale	log β_i					
		i = 1	i = 2	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6
NH_3	Ag^+	3,3	7,2				
	Co^{3+}	7,2	14	19,2	25,3	30,5	34,8
	Cu^{2+}	4,13	7,61	10,78	12,59		
	Hg^{2+}	9	18	20			
	Ni^{2+}	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn^{2+}	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN^-	Ag^+		20	21			
	Cu^{2+}				27,3		
	Fe^{2+}					16	34
	Fe^{3+}						31
SCN^-	Cu^{2+}	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe^{3+}	3	4,3	4,6			
$NH_2(CH_2)_2NH_2$	Co^{2+}	5,8	10,7	13,9			
	Cu^{2+}	10,6	19,7				
	Fe^{2+}	4,3	7,6	9,6			
	Ni^{2+}	7,5	12,8	16,5			
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	8,8	13,5				
	Fe^{2+}	2,1	5	6,3	6,8		
	Hg^{2+}		29,8	32,3	33,6		
$C_2O_4^{2-}$	Cd^{2+}	2,8	4,6				
	Fe^{3+}	9,4	14,2	20,2			
	Mn^{2+}	3,8	5,3	1			
Orthophénantroline	Fe^{2+}	5,1		21,2			
	Fe^{3+}			14			
E.D.T.A (Y^{4-})	Ba^{2+}	7,8					
	Ca^{2+}	10,7					
	Mg^{2+}	8,7					
	Fe^{2+}	14,3					
	Fe^{3+}	25,1					
	Zn^{2+}	16,3					
SO_4^{2-}	Fe^{2+}	2,3					
	Fe^{3+}	4,2	7,4				
	Ce^{4+}	4,1					
F^-	Ce^{3+}	4,1					
	Fe^{3+}	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al^{3+}	7,1	12	15,8	20,2	20,7	
I^-	Hg^{2+}	12,9	23,8	27,6	29,8		