

SOLUTIONS AQUEUSES

1 Réaction chimique

1.1 Équation bilan

Écriture :

$$\sum_{i=0}^n \nu_i A_i = 0 \quad \nu_i > 0 \rightarrow \text{produit} \quad \nu_i < 0 \rightarrow \text{réactif}$$

1.2 Avancement

Quantité de matière du composant i pendant la réaction : $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ Activité : $a_i = [A_i]$ (soluté), $a_i = 1$ (phase condensée), $a_i = \frac{P_i}{P_0}$ (gaz).

2 Évolution vers un état d'équilibre

2.1 Quotient de réaction

$$Q = \prod_{i=0}^n a_i^{\nu_i}$$

2.2 Relation de Guldberg et Waage

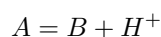
À l'équilibre, Q vérifie : $Q = K^0(T) = \text{constante d'équilibre de la réaction à } T$.

3 Équilibre acido-basique

3.1 Couple acido-basique

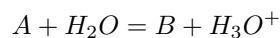
Acide : espèce chimique capable de céder un proton H^+

Base : espèce chimique capable de capter un proton H^+



H_2O peut se comporter en acide ou en base. On dit que c'est un ampholyte (il est amphotère).

* Soit la réaction :



3.2 Constante d'acidité

3.2.1 Application de la loi de l'équilibre

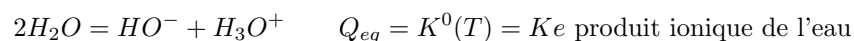
À l'équilibre chimique, $Q_{eq} = K^0(T) = Ka = \text{constante d'acidité}$.

$$Ka = \frac{[B]_e [HO^-]_e}{[A]_e} \quad pKa = -\log Ka \Leftrightarrow Ka = 10^{-pKa}$$

On définit aussi une constante de basicité :

$$Kb = \frac{[A]_e [HO^-]_e}{[B]_e} \quad (\text{constante d'équilibre de la réaction } B + H_2O = A + HO^-)$$

3.2.2 Couples de l'eau

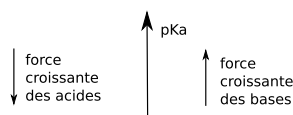


$$Ke = [HO^-][H_3O^+] = KaKb$$

$$pKe = -\log Ke = 14 \text{ à } 25^\circ C \Leftrightarrow pKe = pKa + pKb$$

3.3 Force des couples acide-base

Un acide fort est un acide qui libère facilement un proton. Sa base conjuguée capte difficilement un proton (c'est une base faible). Pour un acide fort, le pKa est faible. Le pKb est fort.



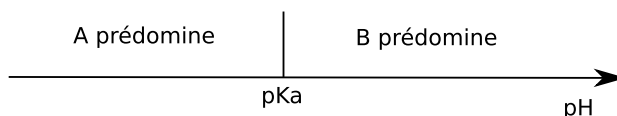
3.4 pH

$pH = -\log [H_3O^+]$. Pour l'eau pure, $pH = \frac{pKe}{2} = 7$ à $25^\circ C$. $pH < 7 \rightarrow$ acide, $pH > 7 \rightarrow$ basique. $0 \leq pH \leq 14$

3.5 Domaines de prédominance

3.5.1 Définition

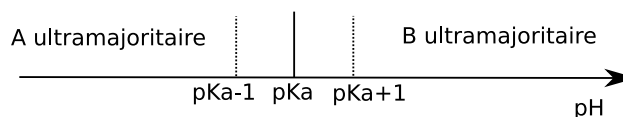
Soit la réaction $A + H_2O = B + H_3O^+$. On dit que A prédomine devant B si $[A] > [B]$



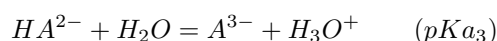
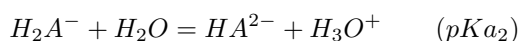
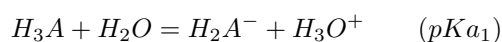
3.6 pH

3.6.1 Ultramajorité

A est ultramajoritaire devant B si $[A] > 10[B]$.

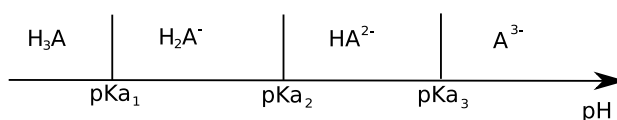


3.6.2 Polyacides



A^{3-} est une base plus forte que HA^{2-} qui est plus forte que H_2A^-

Donc $pKa_3 > pKa_2 > pKa_1$



Une réaction acido-basique est d'autant plus forte que les domaines de prédominance sont disjoints.

4 Réactions de complexation

4.1 Complexe

Un *complexe* est un édifice polyatomique formé d'un atome ou ion central et entouré de molécules ou anions appelés ligands.

Indice de coordination d'un complexe : nombre de liaisons entre le ligand et les cations centraux. Exemple : $Ag(NH_3)_2^+$: $i_c = 2$

4.2 Équilibres de complexation en solution aqueuse

On appelle M le cation et L le ligand.

Réaction de formation du complexe : $M + L = ML$. La constante d'équilibre est appelée constante de formation du complexe :

$$\beta = \frac{[ML]_e}{[M]_e[L]_e}$$

Réaction de dissociation du complexe : $ML = M + L$. La constante d'équilibre est appelée constante de dissociation du complexe :

$$Kd = \frac{[M]_e[L]_e}{[ML]_e} = \frac{1}{\beta}$$

4.3 Donneur-accepteur

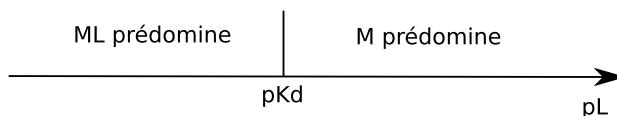
Dans la réaction $ML = M + L$, ML est le *donneur* de ligand, M est l'accepteur de ligand. ML/M forme un couple donneur/accepteur de la particule échangée L .

4.4 Domaines de prédominance

$$ML = M + L \quad Kd = \frac{[M]_e[L]_e}{[ML]_e} \quad pKd = -\log Kd = \underbrace{-\log [L]_e}_{pL} - \log \frac{[M]_e}{[ML]_e} \text{ donc :}$$

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

D'où les domaines de prédominance :



4.5 Complexations successives

$M + kL = ML_k$ (En pratique, $k \in \{1, \dots, n\}$)

Constantes de dissociations successives :

$$\begin{array}{ll} ML_n = ML_{n-1} + L & Kd_n = \frac{[ML_{n-1}]_e[L]_e}{[ML_n]_e} \\ \vdots & \vdots \\ ML = M + L & Kd_1 = \frac{[M]_e[L]_e}{[ML]_e} \end{array}$$

Constantes de formations successives :

$$ML_{n-1} + L = ML_n \quad k_n = \frac{1}{Kd_n} \quad k_{n-1} = \frac{1}{Kd_{n-1}} \quad \dots \quad k_1 = \frac{1}{Kd_1}$$

4.6 Complexations globales

Un complexe peut ne libérer que globalement ses ligands.

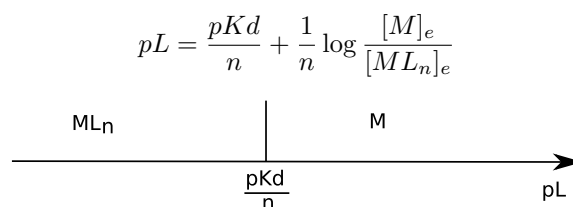
Constante de dissociation globale :

$$ML_n = M + nL \quad Kd = \frac{[M]_e [L]_e^n}{[ML_n]_e} = \prod_{i=1}^n Kd_i$$

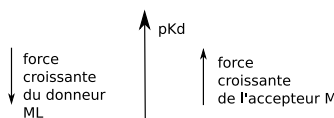
Constante de formation globale :

$$M + nL = ML_n \quad \beta_n = \prod_{i=1}^n k_i = \frac{1}{Kd}$$

Domaines de prédominance : $pKd = -\log \frac{[M]_e}{[ML_n]_e} - n \log [L]_e$ donc :



4.7 Force

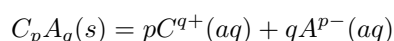


5 Précipitation

On considère un solide ionique constitué de cations C^{q+} et d'anions A^{p-} .

5.1 Produit de solubilité

Le solide ionique est $C_p A_q$. Réaction de dissolution du solide sous forme d'ions :



Produit de solubilité : $Ks = [C^{q+}]_e^p [A^{p-}]_e^q$ $pKs = -\log Ks$

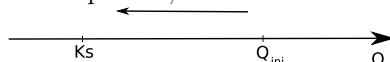
5.2 Condition d'existence d'un précipité

5.2.1 Formation d'un précipité

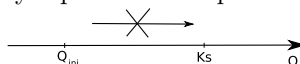
On considère une solution diluée, on veut déterminer la formation ou non d'un précipité.

$$C_p A_q(s) = pC^{q+}(aq) + qA^{p-}(aq) \quad Q_{ini} = [C^{q+}]_{ini}^p [A^{p-}]_{ini}^q$$

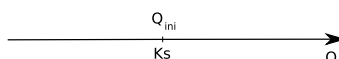
– Si $Q_{ini} > Ks$: précipitation et atteinte de l'équilibre, solution saturée à l'équilibre.



– Si $Q_{ini} < Ks$: Q veut augmenter mais il n'y a pas de solide présent : la réaction est nulle.



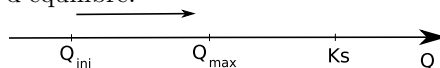
– Si $Q_{ini} = Ks$: la solution est « juste saturée », rien ne se passe.



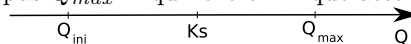
5.2.2 Dissolution d'un solide

$C_p A_q(s) = pC^{q+}(aq) + qA^{p-}(aq)$. On part de $Q_{ini} = 0$, y a-t-il dissolution jusqu'à $Q = Ks$?
 $Q_{max} = [C^{q+}]^p [A^{p-}]^q$ (concentrations maximaux pouvant être atteintes)

- Si $Q_{max} < Ks$: tout se dissout, pas d'équilibre.



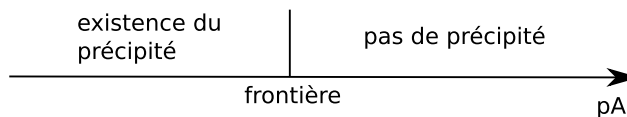
- Si $Q_{max} = Ks$: solution juste saturée, rien ne se passe.
- Si $Q_{max} > Ks$: Ks est atteint, mais pas Q_{max} . Équilibre chimique atteint.



Si $Q_{ini} > Ks$, il y a formation d'un précipité.

5.3 Domaine d'existence

On ne peut pas parler de prédominance mais seulement d'existence pour un précipité. La frontière d'existence dépend des conditions expérimentales.



5.4 Solubilité

C'est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans 1L de solution. Elle est notée S , et s'exprime en mol.l^{-1}