

Chapitre 2 : Réactions en solution aqueuse

I Réactions acide/base

A) Définition, exemples

1) Définition de Bronsted

Acide : espèce donneuse de proton H^+

Base : espèce accepteuse de proton H^+

$A = B + H^+$ ou $AH = A^- + H^+$

AH/A^- : couple acide/base conjugués

Remarque : autre notation BH^+/B ; $BH^+ = B + H^+$

2) Couples de l'eau

H_2O est une base dans le couple H_3O^+/H_2O

H_2O est un acide dans le couple H_2O/HO^-

H_2O est un ampholyte/une espèce amphotère

* $pH = -\log[H_3O^+]$ ou $pH = -\log h$ où $h = [H_3O^+]$

* $pOH = -\log[HO^-]$

Réaction d'autodissociation de l'eau :

$H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$

Cette réaction obéit à la loi d'action de masse :

$K_e(T)$: produit ionique de l'eau (à $25^\circ C$, $K_e(25^\circ C) = 1,0 \cdot 10^{-14}$)

A l'équilibre :

$[H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}} = K_e$

$\Leftrightarrow -\log[H_3O^+]_{\text{éq}} - \log[HO^-]_{\text{éq}} = -\log K_e$

$\Leftrightarrow pH_{\text{éq}} + pOH_{\text{éq}} = pK_e = 14$ (à $25^\circ C$) avec $pK_e = -\log K_e$

3) Exemples de couples acide/base conjugués

Acide éthanoïque : $CH_3-COOH = CH_3-COO^- + H^+$

Acide carbonique : $H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$ (HCO_3^- : hydrogénocarbonate, ampholyte)

$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$ (CO_3^{2-} : ion carbonate)

Acide chlorhydrique : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (acide fort)

Ammoniaque : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$

(NH_3 : ammoniaque ; NH_4^+ : ammonium)

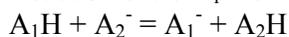
Soude : $Na^+ + H_2O \leftarrow NaOH + H^+$ (base forte)

Potasse : $K^+ + H_2O \leftarrow KOH + H^+$ (idem)

B) Réactions acide/base constante d'acidité

- Réaction acide/base

Réaction entre A_1H et A_2^- :

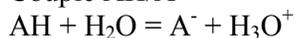


$$\text{Constante de réaction } K(T) = Q_{\text{eq}} = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]}$$

- Constante d'acidité K_a :

Couple H_3O^+/H_2O

Couple AH/A^-

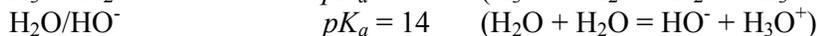
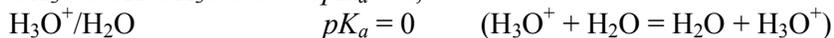


$$K_a(T) = Q_{\text{eq}} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] \times C^0}$$

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

$$\text{Donc } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (\text{à l'équilibre})$$

Exemples :

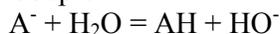


(à 25°C)

- Constante de basicité K_b :

Couple H_2O/HO^-

Couple AH/A^-



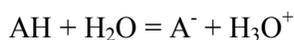
$$K_b(T) = Q_{\text{eq}} = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-] \times C^0}$$

$$\text{On a : } K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-] \times C^0} = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{C^{0^2}} \frac{[AH] \times C^0}{[A^-][H_3O^+]} = K_e \times \frac{1}{K_a}$$

$$\text{Donc } K_e = K_b \times K_a$$

$$pK_e = pK_b + pK_a \quad (pK_b = -\log K_b)$$

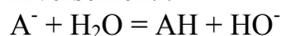
C) Force relative des acides et des bases



$$K = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] \times C^0}$$

L'acide AH sera d'autant plus fort/plus réactif/meilleur donneur de H^+ que le K_a sera grand/le pK_a sera petit.

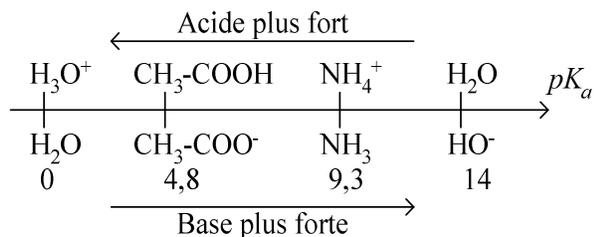
Inversement :



$$K = K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-] \times C^0}$$

La base A^- sera d'autant plus forte/plus réactive/meilleur accepteuse de H^+ que le K_b sera grand/le pK_b sera petit ou que le K_a sera petit/le pK_a sera grand.

Echelle des pK_a :



Définition :

- Acide fort : acide plus fort que H_3O^+ $pK_a < 0$
Base conjuguée plus faible que H_2O → Base nulle
- Base forte : base plus forte que HO^- $pK_a > 14$
Acide conjugué plus faible que H_2O → Acide nul

D) Domaines de prédominance

Couple AH/A^- en solution aqueuse

$$A \text{ l'équilibre, } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

- La forme acide est prédominante si $[AH] \geq 10[A^-]$ (le 10 est arbitraire).

$$\Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq -1$$

$$\Leftrightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq pK_a - 1$$

- La forme basique sera prédominante si $[A^-] \geq 10[AH]$

$$\Leftrightarrow pH \geq pK_a + 1$$

- Cas $[A^-] = [AH] \Leftrightarrow pH = pK_a$

Diagramme de prédominance :

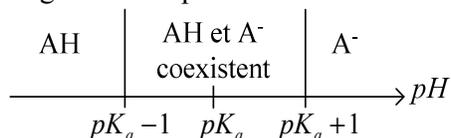
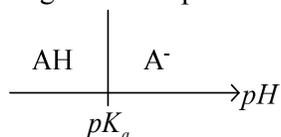


Diagramme de prédominance simplifié (facteur 1 au lieu de 10) :

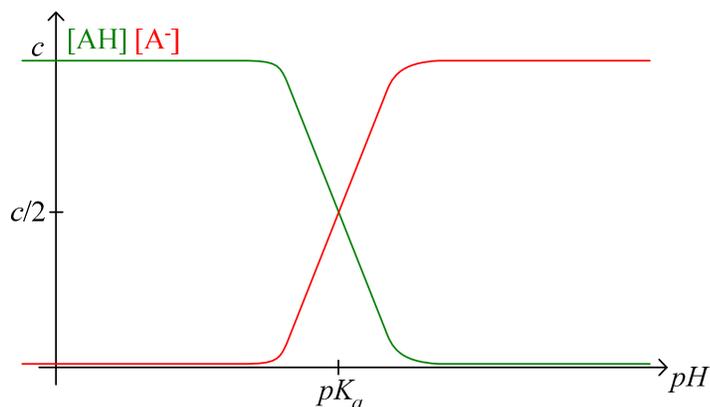


- Application :

Indicateur coloré = couple AH/A⁻

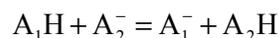
Exemple : phénophtaléine $pK_a = 9$. AH incolore, A⁻ violacé.

- $[AH] + [A^-] = c$, c étant la concentration de la solution d'acide ou de base faible.



E) Aspect quantitatif des réactions acide/base

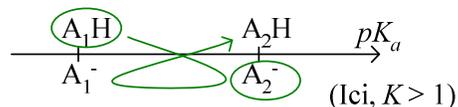
1) Utilisation de l'échelle des pK_a



$$K(T) = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]} = \frac{K_a(A_1)}{K_a(A_2)}$$

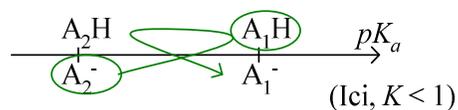
$$K > 1 \Leftrightarrow pK_a(A_1) < pK_a(A_2)$$

$$K < 1 \Leftrightarrow pK_a(A_1) > pK_a(A_2)$$



Règle du γ : traduit le caractère avancé/quantitatif de la réaction.

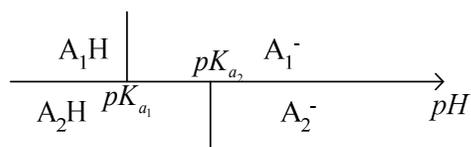
La réaction est presque totale si $K \geq 10^4$, soit $pK_a(A_2) - pK_a(A_1) \geq 4$



Le γ est inversé ; la réaction est donc limitée.

Si $K \leq 10^{-4}$, la réaction est quasi-nulle

2) Utilisation des diagrammes de prédominance



Dans ce cas là :

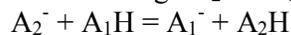
Si $pH < pK_{a_1}$, A_1H et A_2H coexistent

Si $pK_{a_1} < pH < pK_{a_2}$, A_1^- et A_2H coexistent

Si $pH > pK_{a_2}$, A_1^- et A_2^- coexistent

Remarque : A_2^- et A_1H ne peuvent pas coexister à l'équilibre.

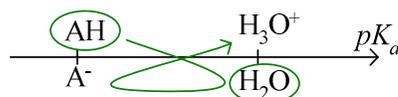
Si on mélange A_2^- et A_1H , on obtiendra une réaction quantitative :



→
Sens favorisé

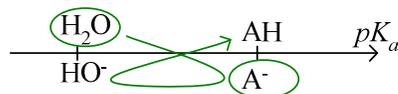
3) Acides et bases fortes

Pour un acide fort AH :



La réaction $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ est quantitative. L'acide fort est considéré comme complètement dissocié si $pK_a < -4$

Il en est de même avec la base forte A^- du côté de 14 :

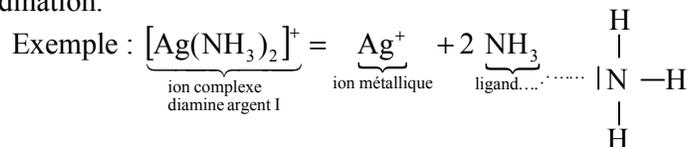


La réaction $A^- + H_2O = AH + HO^-$ est quantitative, et A^- est considéré comme complètement dissocié si $pK_a > 18$

II Réaction de complexation

A) Définition

Complexe : ion métallique associé à un ou plusieurs ligands pour des liaisons de coordination.



Structure électronique de l'ion complexe :



NH_3 est un ligand monodentate (un doublet non liant lié à l'ion métallique)

Notation symbolique : $C \overset{\text{destruction}}{\rightleftharpoons} M + nL$
 $\leftarrow \text{formation}$

C : ion complexe, donneur de ligand
M : ion métallique, accepteur de ligand
L : ligand
n : indice de coordination

B) Nomenclature

Nom du complexe :

ion *indice – ligand ion métallique nombre d'oxydation de l'ion métallique*

Si la charge du ligand est négative, *ligand → ligand + "o"*

Si la charge de l'ion complexe est négative, *ion métallique → ion métallique + "ate"*

Exemples :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$: ion tetra - amine cuivre I

$[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{4-}$: ion hexa - chloro platinate II

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaqua fer III

$[\text{HgI}]^+$: ion iodo mercure II

C) Constante d'équilibre

Pour la réaction $C = M + nL$

On définit la constante d'équilibre K_d ou K_i : constante de destruction/d'instabilité.

$pK_i = -\log(K_i)$

De même pour la réaction inverse : K_f ou K_s : constant de formation/de stabilité

A l'équilibre chimique, $K_i = \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}{[\text{C}]} = \frac{1}{K_s}$ ou $pK_i = -pK_s$

L'ion complexe sera plus fort/plus réactif/moins stable/meilleur donneur de ligand si K_i augmente ou pK_i diminue

Lion métallique sera plus fort/plus réactif/meilleur accepteur de ligand si K_i diminue ou pK_i augmente.

D) Domaines de prédominance

Exemple : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 10^{-7,2}$; $pK_i = 7,2$

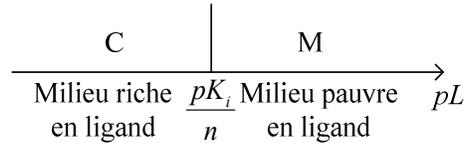
$\frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \Leftrightarrow \log \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+]} = \log \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i}$

On note $pL = -\log[L]$

$$\text{Donc } \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} = -2pL + pK_i$$

$$\text{L'ion complexe est prédominant si } \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} \geq 1 \Leftrightarrow pL \leq \frac{1}{2} pK_i \left(= \frac{1}{n} pK_i \right)$$

$$\text{De même, l'ion métallique est prédominant si } pL \geq \frac{1}{2} pK_i$$

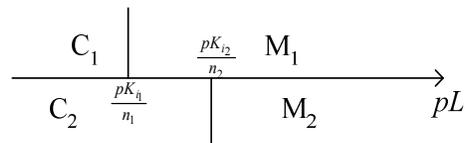


E) Compétition entre réactions de complexation à ligand commun

Couple C_1/M_1 , pK_{i1} , réaction $C_1 = M_1 + n_1L$

Couple C_2/M_2 , pK_{i2} , réaction $C_2 = M_2 + n_2L$

Domaines de prédominance (ici, $\frac{pK_{i1}}{n_1} < \frac{pK_{i2}}{n_2}$)



À l'équilibre :

Si $pL < \frac{pK_{i1}}{n_1}$, C_1 et C_2 coexistent

Si $pL > \frac{pK_{i2}}{n_2}$, M_1 et M_2 coexistent

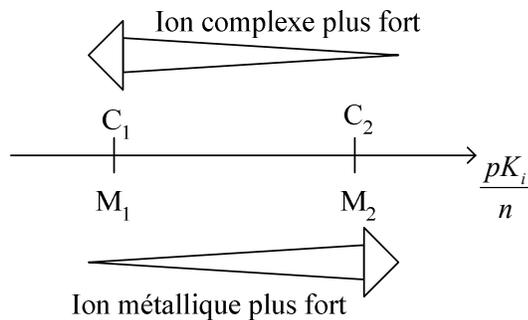
Si $\frac{pK_{i1}}{n_1} < pL < \frac{pK_{i2}}{n_2}$, M_1 et C_2 coexistent

Il n'y a pas de domaine de coexistence de C_1 et M_2 . La réaction $n_2C_1 + n_1M_2 \rightarrow n_2M_1 + n_1C_2$ est donc quantitative (voire quasi-totale)

Inversement, $n_2M_1 + n_1C_2 = n_2C_1 + n_1M_2$ est très limitée, (voire nulle)

F) Echelle des pK_i/n .

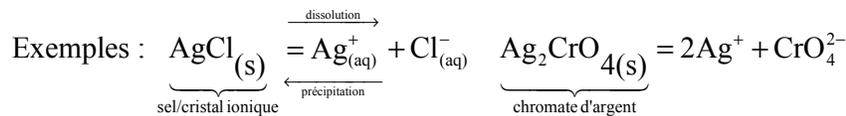
La force des ions complexes est mesurée par $\frac{pK_i}{n}$:



La règle du γ/γ inversé reste toujours valable

III Réactions de précipitation

A) Définition



Le sel est électriquement neutre ; on peut donc accéder aux proportions de ses ions constitutifs.

On définit le produit de solubilité K_s : quotient de la réaction directe (dissolution).

K_s dépend de la température. $pK_s = -\log(K_s)$

Quand K_s augmente (pK_s diminue), la solubilité du sel augmente

Quand K_s diminue (pK_s augmente), la solubilité du sel diminue

B) Solution saturée et non saturée

1) Equilibre chimique (retour)

Pour les réactions acide/base ou de complexation :



$$Q = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]} \quad / \quad Q = \frac{[M][L]^n}{[C]}$$

$Q_{\min} = 0$ $Q_{\max} = +\infty$. Comme $0 \leq K_s \leq +\infty$ (!!), l'équilibre chimique peut forcément être atteint. Donc $Q_{\text{final}} = Q_{\text{eq}} = K_s$.

Pour la réaction de précipitation : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

$$Q = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$Q_{\min} = 0 \quad Q_{\max} = [\text{Ag}^+]_{\max} [\text{Cl}^-]_{\max} < +\infty$$

Donc si $K \geq Q_{\max}$, $Q_{\text{final}} \leq Q_{\text{eq}} = K_s$

si $K \leq Q_{\max}$, $Q_{\text{final}} = Q_{\text{eq}} = K_s$

2) Solution saturée

C'est le cas où $Q_{\min} < K_s < Q_{\max}$ pour des conditions initiales données.

La réaction se produit jusqu'à un état final (équilibre chimique)

$$Q_{\text{final}} = Q_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = K_s(T)$$

Il reste donc du précipité ; la solution est saturée

3) Solution non saturée

C'est le cas où $0 < Q_{\max} < K_s$

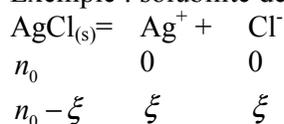
A l'état final, $Q_{\text{final}} = Q_{\max} < K_s(T)$

Ce n'est pas un équilibre chimique, le précipité est absent (solution non saturée). Dans l'état final, $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] < K_s(T)$

C) Solubilité d'un sel

Définition : s = nombre de moles de sel qu'on peut dissoudre par litre.

Exemple : solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans $V = 1\text{L}$ d'eau



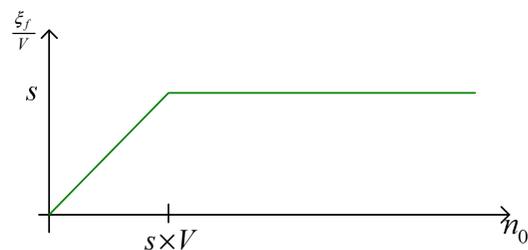
$$Q_{\text{final}} = \frac{\xi^2}{V^2} \leq K_s$$

$$\xi_{\text{max}} = s \times V \quad \text{lorsque } Q_{\text{final}} = K_s$$

$$\Leftrightarrow s^2 = K_s$$

$$\Leftrightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9,6}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dissolution du chlorure d'argent :

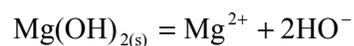


Tout le sel ajouté au-delà de $s \times V$ s'accumule, sans réagir, au fond du récipient

D) Domaine d'existence du précipité

Exemple : solution de concentration C d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$, de $pK_s = 11$.

1) Solution saturée en $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$



$$K_s = Q_{\text{éq}} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] + \frac{n_{\text{Mg(OH)}_{2(s)}}}{V} = cte = C \quad (\text{conservation du magnésium})$$

$$\text{Donc } [\text{Mg}^{2+}] < C$$

$$\text{Donc } K_s < C[\text{HO}^-]^2$$

$$\Leftrightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > \left(\frac{K_s}{C}\right)^{1/2}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < K_e \sqrt{\frac{C}{K_s}}$$

$$\Leftrightarrow pH > pK_e + \frac{1}{2}pC - \frac{1}{2}pK_s \quad (\text{avec } pC = -\log C)$$

2) Solution non saturée

$$Q_f = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 < K_s$$

$$\text{On a, à l'équilibre, } [\text{Mg}^{2+}] = C$$

$$\text{Donc } [\text{HO}^-]^2 < \frac{K_s}{C} \Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow pH < pK_e + \frac{1}{2}pC - \frac{1}{2}pK_s$$