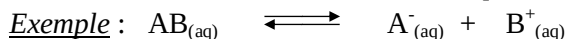


- LES EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES -

I. NOTIONS PRELIMINAIRES

I.1. Solution ionique

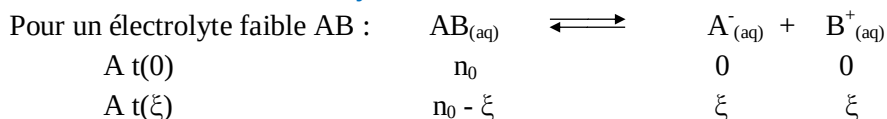
Une solution ionique est une solution obtenue par la dissolution d'un électrolyte dans un solvant. Un électrolyte est une substance conductrice en solution aqueuse contenant des ions mobiles.



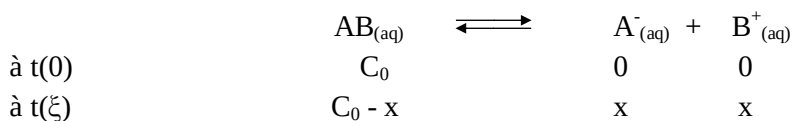
Si l'électrolyte est totalement ionisé dans l'eau il est dit électrolyte fort.

S'il est faiblement ionisé, il est dit électrolyte faible.

I.2. Dissociation des électrolytes



On peut ainsi établir un tableau d'avancement en fonction des concentrations :



Pour un électrolyte faible : $x \rightarrow 0$ Exple : H_2S ; H_2CO_3 ; ...

Pour un électrolyte fort : $x \rightarrow C_0$ Exple : H_2SO_4 ; HNO_3 ; ...

I.3. Définition d'un acide ou d'une base selon Bronsted

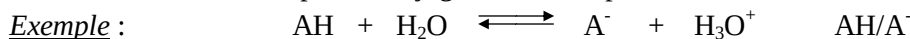
* Un acide est toute entité chimique capable de donner des protons H^+ . $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

* Une base est toute entité chimique capable de capter des protons H^+ . $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

C'est la définition la plus utilisée dans l'étude des équilibres acido-basiques.

I.4. Couple acide-base

On appelle couple acide-base, l'ensemble de deux entités chimiques entre lesquels, il y a transfert d'un proton. Ces deux entités sont dites espèces conjuguées. Un couple acide-base est noté : $\frac{\text{Forme acide}}{\text{Forme basique}}$.



I.5. Ionisation de l'eau pure : Produit ionique de l'eau

L'eau pure est très faiblement ionisée. C'est une solution très diluée en ions H_3O^+ et OH^- . L'eau est un composé amphotère (ou ampholyte), elle joue le rôle d'acide ou celui de base :

* couple H_3O^+/H_2O (1) $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$ H_2O base conjuguée de H_3O^+

* couple H_2O/OH^- (2) $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ H_2O acide conjugué de OH^-

Dans une solution aqueuse, on se trouve toujours en présence de l'équilibre :

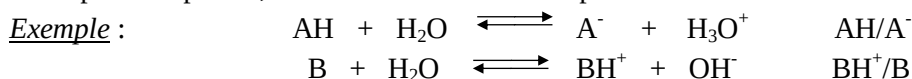


La constante d'équilibre de cette réaction étant : $K_e = [H_3O^+]_{eq} [OH^-]_{eq} = 10^{-14}$ à 298 K.

K_e : appelée produit ionique de l'eau. On définit aussi le pK_e de l'eau pure : $pK_e = -\log_{10}(K_w) = 14$.

I.6. Force des acides et des bases

Un acide (ou une base) mis en solution aqueuse pourra échanger des protons avec l'eau qui jouera soit le rôle d'accepteur de proton, soit le rôle de donneur de proton.



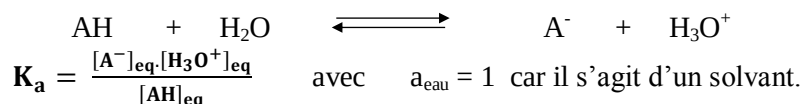
* Si la réaction de dissociation de l'acide AH est quasi-totale. L'acide AH est dit fort et sa base conjuguée est inerte à l'eau. Exemple d'acides forts : HCl , HBr , HNO_3 , ...

* Si la réaction de dissociation de la base B est quasi-totale. La base B est dite forte et son acide conjugué est inerte à l'eau. Exemple de bases fortes : $NaOH$, NH_2^- , $C_2H_5O^-$, ...

* Si la réaction de dissociation de l'acide AH ou de la base B est limitée. L'acide AH est un acide faible dans l'eau et sa base conjuguée est une base faible.

I.6.a. Constante d'acidité K_a d'un couple acide-base

On appelle constante d'acidité d'un couple acide-base AH/A^- , la constante d'équilibre de la réaction de mise en solution aqueuse de l'acide faible AH :

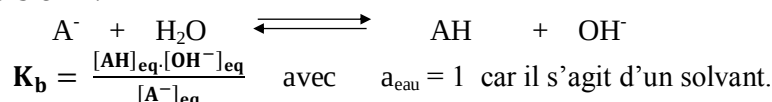


Cette constante ne dépend que de la température et caractérise le comportement de l'acide en solution. Plus la valeur de K_a est élevée, plus l'acide est fort.

On définit ainsi le pK_a d'un couple acide-base comme étant : $pK_a = -\log_{10}(K_a)$

I.6.b. Constante de basicité K_b d'un couple acide-base

On appelle constante de basicité d'un couple acide-base AH/A^- , la constante d'équilibre de la réaction de mise en solution aqueuse de la base faible A^- :



Plus la valeur de K_b d'un couple acide-base est élevée, plus sa base est forte.

On définit aussi le pK_b d'un couple acide-base comme étant : $pK_b = -\log_{10}(K_b)$

On note que pour tout couple acide-base à 298K on a : $K_a \cdot K_b = K_e$ et donc $pK_a + pK_b = pK_e = 14$.

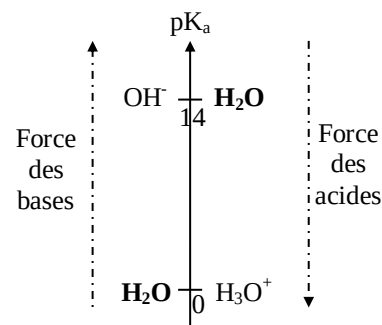
Cas particulier des couples du solvant eau :

* couple H_2O/OH^- : $H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$; $K_a = K_e$; $K_b = 1$ et $pK_a = pK_e$

* couple H_3O^+/H_2O : $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$; $K_a = 1$; $K_b = K_e$ et $pK_a = 0$

On note qu'à 25°C : $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ et $pK_a(H_2O/OH^-) = 14$

pK_a	Acide	Base conjuguée	Exemples
$pK_a < 0$	Fort	Inerte	HNO_3/NO_3^- $pK_a = -1,4$
$0 < pK_a < 14$	Faible	Faible	$HClO/ClO^-$ $pK_a = 7,5$
$pK_a > 14$	Inerte	Forte	NH_3/NH_2^- $pK_a = 23$



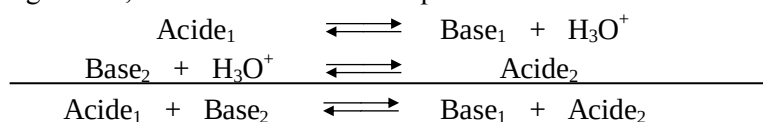
- Un couple acide-base AH/A^- dont la valeur de $pK_a < 0$ indique que l'acide AH est fort.
- Un couple acide-base AH/A^- dont la valeur de $pK_a > 14$ indique que la base A^- est forte.
- Un couple acide-base AH/A^- dont la valeur de $0 < pK_a < 14$ indique que AH et A^- sont faibles.

I.6.c. Réaction acido-basique prépondérante : règle de gamma γ

Une réaction acido-basique est une réaction chimique qui fait intervenir un transfert de protons entre deux couples acides-bases.

Les protons H^+ n'existent pas à l'état libre en solution, un Acide₁ ne peut libérer de proton que s'il se trouve en présence d'une Base₂ susceptible de le capter. En effet, la réaction acido-basique prépondérante spontanée aura lieu entre **l'acide le plus fort** qui **réagit avec la base la plus forte** (réactifs) pour donner l'acide et la base les plus faibles (produits).

D'une façon générale, une réaction acido-basique s'écrit sous la forme :



La constante d'équilibre de cette réaction étant : $K_T^0 = \frac{[Acide_2]_{eq} [Base_1]_{eq}}{[Acide_1]_{eq} [Base_2]_{eq}}$

II. DETERMINATION DU pH D'UNE SOLUTION ACIDE-BASE**II.1. Notion de pH**

Le pH d'une solution est défini par la relation : $pH = -\log_{10}[H_3O^+]_{eq} = -\log_{10}[H_3O^+]_{sol}$

Ce qui donne : $[H_3O^+]_{eq} = 10^{-pH}$

Le pH mesure l'acidité ou la basicité de la solution et non pas la force de l'acide ou de la base. Un même pH peut être obtenu avec des acides de forces différentes.

II.2. Méthode de calcul du pH d'une solution acide-base : Règle de Gamma

Dans ce qui suit on considèrera que la réaction d'autoprotolyse de l'eau -ayant lieu entre les deux couples $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ - est négligeable. $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Le calcul du pH d'une solution aqueuse nécessite la détermination de la concentration, à l'équilibre, des ions H_3O^+ présents dans la solution.

Pour le calcul du pH d'un mélange d'acides et de bases il faut tout d'abord déterminer la réaction prépondérante pouvant avoir lieu (Règle de Gamma).

La méthode consiste à :

- Identifier les différents couples acide-bases présents dans le milieu réactionnel.
- Placer ces couples acide-bases sur une échelle des constantes pK_a . Les acides sont placés à droite de l'axe et les bases à gauche.
- Encercler les **réactifs initialement présents** dans la solution.
- Déterminer la réaction prépondérante ayant lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (règle de γ).
- Chercher les concentrations à l'aide d'un tableau d'avancement.
- Effectuer les approximations possibles : D'une façon générale une espèce (x) est considérée négligeable par rapport à (y) si : $\frac{[x]}{[y]} < 0,1 = 10\%$.
- Vérifier la validité de ces approximations.

II.3. Calcul du pH d'une solution acide ou basique

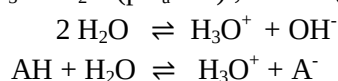
II.3.a. pH d'une solution de monoacide fort

Considérons une solution d'acide fort AH : $[\text{AH}]_0 = C_0$

* Espèces présentes : H_2O , AH, A^- , H_3O^+ , OH^-

* Couples présents : $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ($\text{pK}_a = 14$) ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK}_a = 0$) ; AH/A^- ($\text{pK}_a < 0$)

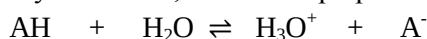
* Réactions acido-basiques :



$$K = K_w = 10^{-14}$$

$$K' > 1$$

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, la réaction prépondérante est :



E.Ini.	C_0	Excès	--	--
E.Fin.	$C_0 - x$	Excès	x	x

A l'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = x$

* Approximations : - acide fort d'où $x \approx C_0$

On obtient : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C_0$

Ce qui donne :

$$\text{pH} = -\log_{10}(C_0)$$

II.3.b. pH d'une solution de monoacide faible

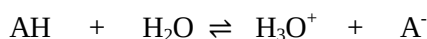
Considérons une solution d'acide faible AH : $[\text{AH}]_0 = C_0$

* Espèces présentes : H_2O , AH, A^- , H_3O^+ , OH^-

* Couples présents : $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ($\text{pK}_a = 14$) ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK}_a = 0$) ; AH/A^- ($0 < \text{pK}_a < 14$)

* Réactions acido-basiques : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ $10^{-14} < K = K_a < 1$

La réaction prépondérante est :



E.Ini.	C_0	Excès	--	--
E.Fin.	$C_0 - x$	Excès	x	x

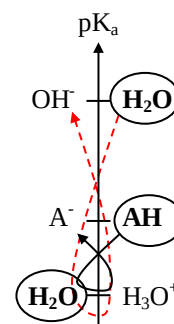
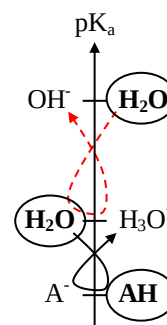
- constante d'acidité de AH/A^- : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$

Approximations utilisées : Un acide faible est très peu dissocié (cas général) : $x \rightarrow 0$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}} = x$ et $[\text{AH}]_{\text{eq}} = C_0 - x \approx C_0$

On obtient : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{C_0} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K_a \cdot C_0}$

Ce qui donne : $\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_a - \log_{10}(C_0)]$



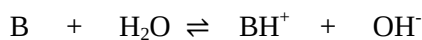
II.3.c. pH d'une solution de monobase faible

Considérons une solution de base faible B : $[B]_0 = C_0$

* Espèces présentes : H_2O , B, BH^+ , H_3O^+ , OH^-

* Couples présents : H_2O/OH^- ($pK_a = 14$) ; H_3O^+/H_2O ($pK_a = 0$) ; BH^+/B ($0 < pK_a < 14$)

La réaction prépondérante est s'écrit :



E.Ini. C_0 Excès -- --

E.Fin. $C_0 - x$ Excès x x

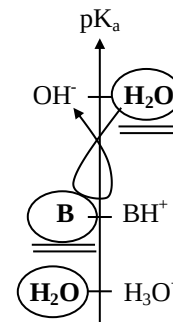
Approximations utilisées : Une base faible est très peu dissocié $x \sim 0$

$\Rightarrow [BH^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = x$ et $[B]_{eq} \approx C_0$

- constante d'acidité de BH^+/B : $K_a = \frac{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[BH^+]_{eq}} = \frac{[B]_{eq} \cdot K_e}{[BH^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}} = \frac{K_e \cdot C_0}{[OH^-]_{eq}^2}$

On obtient : $[OH^-]_{eq}^2 = \frac{K_e \cdot C_0}{K_a} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq}^2 = \frac{K_e^2}{[OH^-]_{eq}^2} = \frac{K_e^2 \cdot K_a}{K_e \cdot C_0} = \frac{K_e \cdot K_a}{C_0}$

On obtient : $[H_3O^+]_{eq} = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_a}{C_0}}$ Ce qui donne : $pH = \frac{1}{2} [pK_e + pK_a + \log_{10}(C_0)]$

**III. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE D'UN COUPLE ACIDE-BASE**

Considérons un couple acido-basique AH/A^- . On a : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = \frac{K_a \cdot [AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}} \Rightarrow pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[Base]_{eq}}{[Acide]_{eq}}$$

Cette relation nous permet de tracer le diagramme de prédominance de la forme acide ou de la forme basique en fonction de pH de la solution.

* Si $pH = pK_a$; $\log_{10} \frac{[Base]}{[Acide]} = 0 \Rightarrow \frac{[Base]}{[Acide]} = 1 \Rightarrow [Acide] = [Base]$

* Si $pH > pK_a$; $\log_{10} \frac{[Base]}{[Acide]} > 0 \Rightarrow \frac{[Base]}{[Acide]} > 1 \Rightarrow [Base] > [Acide]$

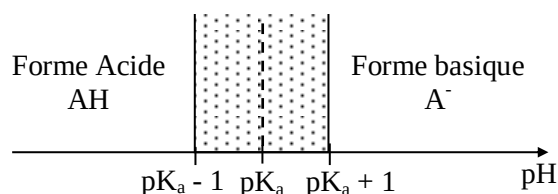
* Si $pH < pK_a$; $\log_{10} \frac{[Base]}{[Acide]} < 0 \Rightarrow \frac{[Base]}{[Acide]} < 1 \Rightarrow [Base] < [Acide]$

Or sachant que : $[x]$ est considérée négligeable par rapport à $[y]$ si $\frac{[x]}{[y]} < 0,1 = 10\%$

Ce qui permet d'écrire : si $\frac{[Base]}{[Acide]} < 0,1$ c.à.d. $-\log_{10} \frac{[Base]}{[Acide]} < -\log_{10} 0,1 = 1$.

On notera que la forme Acide prédomine dans le domaine où $pH < pK_a - 1$ et que la forme Base prédomine dans le domaine où $pH > pK_a + 1$.

Le diagramme de prédominance d'un couple acido-basique sera donc représenté par :



- LES EQUILIBRES DE COMPLEXATION -

I. DEFINITION

- Les molécules complexes métalliques sont des entités chimiques dans lesquelles un atome ou cation **M** (dit atome central) est lié à des atomes ou groupements d'atomes **L** (dits ligands) et dont le nombre excède le degré d'oxydation de M.

- Sa formule générale est $[ML_n]$

* **M** : C'est le centre coordinateur ; Les M sont le plus souvent les ions des métaux de transition.

* **L** : Ce sont les ligands ou les coordinats ; Les L sont des espèces chimiques ayant des doublets d'électrons libres à donner.

* **n** : C'est le nombre de coordination correspondant au nombre de liaisons établies entre les ligands et M.

Complexe	Atome central	Ligand
$[Cu(NH_3)_2]^+$	Cu^+	NH_3
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	Zn^{2+}	NH_3
$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	Cr^{3+}	SCN^-

II. NOMENCLATURE

II.1. Formule d'un complexe

La formule chimique d'un complexe est de la forme : $[M(L_{\text{anionique}})_a(L_{\text{neutre}})_b]^{\text{charge}}$

II.2. Nom d'un complexe

Le nom d'un complexe est donné en indiquant, dans un ordre alphabétique, le nombre et la nature des ligands, puis celle de l'atome central suivi de son degré d'oxydation en chiffre romain.

La démarche utilisée étant la suivante :

* Déterminer le nombre et la nature des différents ligands du complexe.

Le nom est indiqué par un préfixe simple (mono, di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, ...).

Le nom du ligand varie ainsi :

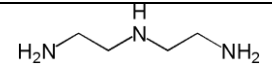
- Le nom des ligands anioniques se termine par « o »

Ligand	Nom	Ligand	Nom
F^-	fluoro	$C_2O_4^{2-}$	oxalato
Br^-	bromo	SO_4^{2-}	sulfato
OH^-	hydroxo	SCN^-	thiocyanato
CN^-	cyano	NO_2^-	nitro

- Le nom usuel est utilisé pour les ligands neutres

Ligand	Nom	Ligand	Nom
H_2O	aqua	NH_3	ammine
CO	carbonyle	NO	nitrosyle

- Les ligands possédant plus qu'un atome donneur de doublets d'électrons sont appelés polydentates ou chélates (du grec : **chélé** = pince, serres, tenailles).

Ligand	Nom
$^-OOC-COO^-$	oxalato (ox)
$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	éthylène diamine (en)
	diéthylène triamine (den)

* Nommer le métal avec la terminaison « ate » pour les complexes anioniques.

* Ecrire le degré d'oxydation de M entre parenthèses et en chiffre romain à la fin du nom du complexe.

Exemple :

* $[Fe(CN)_2(Cl)_4]^{3-}$ ion tetrachlorodicyanoferrate (III)

* $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ion tetramminezinc (II)

* $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ triamminetrinitrocobalt (III)

III. STABILITE DES COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE

On supposera que le complexe, l'atome central M et les ligands sont des espèces solubles en solution aqueuse.

Leur activité s'exprime donc par : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$.

III.1. Réaction de formation et réaction de dissociation d'un complexe

- Considérons un complexe de formule générale ML_n

III.1.a. Réaction de formation ou de stabilité d'un complexe

Elle correspond à la réaction chimique suivante : $M + n L \rightleftharpoons ML_n$

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante de formation du complexe ou constante de stabilité du complexe.

Elle est notée K_f , K_{st} ou bien β_n (n indice de coordination).
$$K_{st} = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n}$$

III.1.b. Réaction de dissociation d'un complexe

Elle correspond à la réaction chimique suivante : $ML_n \rightleftharpoons M + n L$

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante de dissociation du complexe.

Elle est notée K_D et est égale à l'inverse de K_{st} .
$$K_D = \frac{1}{K_{st}} = \frac{[M].[L]^n}{[ML_n]}$$

- On définit ainsi le pK_D d'un complexe comme étant : $pK_D = -\log(K_D)$

- On note aussi que plus la constante de formation K_f est élevée, plus le complexe est stable. Un complexe est d'autant plus stable que son pK_D est élevé.

- LES EQUILIBRES DE PRECIPITATION -

I. DEFINITIONS

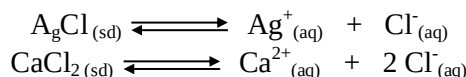
- Un composé ionique est un composé chimique solide plus ou moins soluble en phase aqueuse formé par une association de cations et d'anions.

Exemple : NaCl, CaCl₂, ...

- Considérons un sel ionique de formule générale A_nB_m solide. La dissolution de ce sel dans un solvant est représentée par la réaction chimique :

$$A_n B_m (sd) \rightleftharpoons n A^{m+} (aq) + m B^{n-} (aq)$$

Exemple :

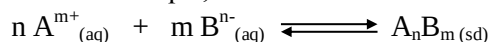


- L'équilibre de la réaction de dissolution d'un sel A_nB_m est atteint lorsqu'à l'état final on obtient un mélange hétérogène formé d'un solide (A_nB_m) et d'une solution chimique (A^{m+} et Bⁿ⁻).

- La solution chimique obtenue est appelée solution saturée. La **concentration molaire** du **sel ionique** dissout jusqu'à l'**équilibre** (saturation) est appelée **solubilité** notée **s** tel que :

$$s = \frac{\text{nombre de mol de sel dissout à saturation}}{V_{sol^0}}$$

- On appelle réaction de précipitation d'un sel ionique, l'inverse de sa réaction de dissolution.



II. CONSTANTE D'EQUILIBRE DE LA REACTION DE DISSOLUTION : PRODUIT DE SOLUBILITE

- Considérons une solution saturée d'un sel ionique A_nB_m.

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution étant :

$$A_n B_m (sd) \rightleftharpoons n A^{m+} (aq) + m B^{n-} (aq)$$

$$K_s = \left[\frac{(a_{A^{m+}})^n \cdot (a_{B^{n-}})^m}{(a_{A_n B_m})} \right]_{eq} \quad \text{Or} \quad (a_{A^{m+}}) = [A^{m+}] ; (a_{B^{n-}}) = [B^{n-}] ; (a_{A_n B_m}) = 1$$

$$\text{D'où} \quad K_s = [A^{m+}]_{eq}^n \cdot [B^{n-}]_{eq}^m \quad \text{appelé produit de solubilité du sel } A_n B_m (sd)$$

- On définit ainsi : pK_s = - log(K_s). Plus la valeur de K_s est faible (pK_s élevé) plus le sel ionique est stable.

II.1. Conditions de dissolution ou de précipitation

- Considérons la réaction de dissolution d'un sel ionique.

$$A_n B_m (sd) \rightleftharpoons n A^{m+} (aq) + m B^{n-} (aq)$$

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

- En dehors de l'équilibre, la **réaction de dissolution** est caractérisée par la fonction Π tel que :

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

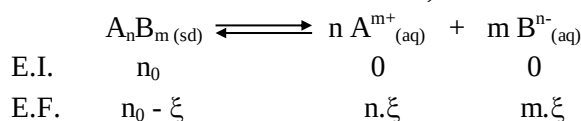
* si Π < K_s ; Le système est homogène, on peut toujours dissoudre du sel.

* si Π = K_s ; Le système est à l'équilibre : Fin de la dissolution qui correspond aussi au début de la précipitation.

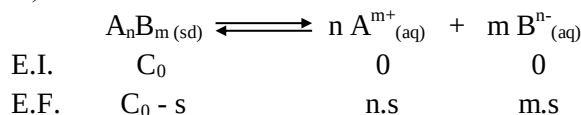
* si Π > K_s ; Le système est hétérogène, la solution devient saturée.

II.2. Expression de la solubilité d'un sel ionique

- En établissant le bilan molaire de la réaction de dissolution du sel, on note :



Notons qu'à l'état final (équilibre) la saturation est atteinte.



$$\text{Ce qui donne : } K_s = [A^{m+}]_{eq}^n \cdot [B^{n-}]_{eq}^m = (n \cdot s)^n \cdot (m \cdot s)^m$$

Exemple :

