

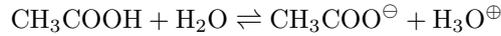
Introduction

Nous abordons ici un résumé des propriétés essentielles des calculs en solutions aqueuses

1. DÉFINITION D'UNE RÉACTION ACIDO-BASIQUE AU SENS DE BRØNSTED

Une réaction acido-basique au sens de Brønsted est une réaction où s'échange un proton H^+ entre un donneur de H^+ , l'acide de Brønsted, et un accepteur de H^+ , la base de Brønsted.

On a par exemple



2. Définition de la constante d'équilibre

Pour un couple conjugué d'acide et de base faibles AH/A^\ominus , on définit une constante d'acidité K_a . Il s'agit la constante d'équilibre de la réaction de l'acide faible sur l'eau :



Dans ce cas on a $K_a = \frac{[A^\ominus] \cdot [H_3O^\oplus]}{[AH] \cdot C^0}$

? Exercice 1: Acide fort

Quel est le pK_a d'un acide fort vérifiant la réaction $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^\oplus + Cl^\ominus$?

? Exercice 2: Constante d'une réaction quelconque

Quelle est l'expression de la constante d'équilibre de la réaction prépondérante $A^\ominus + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^\ominus$? De même pour $AH + HO^\ominus \rightleftharpoons A^\ominus + H_2O$?

3. Diagramme de prédominance

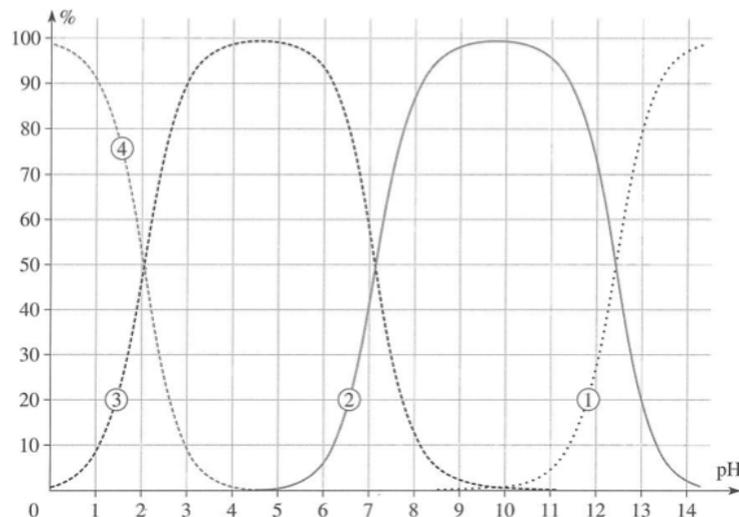
On étudie le couple AH/A^\ominus : $AH + H_2O \rightarrow A^\ominus + H_3O^\oplus$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^\ominus]}{[HA]}$$

si $pH > pK_A$ alors $\log \frac{[A^\ominus]}{[HA]} > 0 \Rightarrow [A^\ominus] > [HA]$ La forme basique prédomine.

4. Courbe de distribution

Les courbes de distributions représentent le pourcentage d'une espèce en fonction du pH . Si deux espèces acide et base conjugués ont des pourcentages égaux alors le pH lu en abscisse est égal au pK_a du couple.



5. Calculs de pH

Méthode :

- déterminer la réaction prépondérante
- remplir un tableau d'avancement
- déduire de la constante d'équilibre K une hypothèse sur l'avancement de la réaction
- en déduire une simplification dans la formule de la constante K
- en déduire le pH
- vérifier l'hypothèse

? Exercice 3: Calcul de pH

On dispose d'une solution d'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) à $C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminez la composition finale du système. Déduisez-en le pH de la solution.

? Exercice 4: Calcul de pH

On dissout dans de l'eau distillée une masse $m = 0,25 \text{ g}$ de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$: ($pK_A (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2) = pK_{A1} = 4,2$) et un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution S d'acide formique ($pK_A (\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = pK_{A2} = 3,7$), à $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour obtenir un volume $V = 100,0 \text{ mL}$.
Données : Masse molaire de l'acide formique : $M = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; masse volumique de l'eau $\mu (\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

- Tracer un diagramme de prédominance des espèces mises en jeu.
- Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante, calculer sa constante et faire un premier bilan.
- Écrire l'équation-bilan de toutes les réactions qui peuvent alors se produire; calculer leur constante de réaction et conclure.
- Déterminer la composition finale du système; en déduire une valeur approchée du pH .

6. Nivellement dans l'eau

Pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:



Pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$:

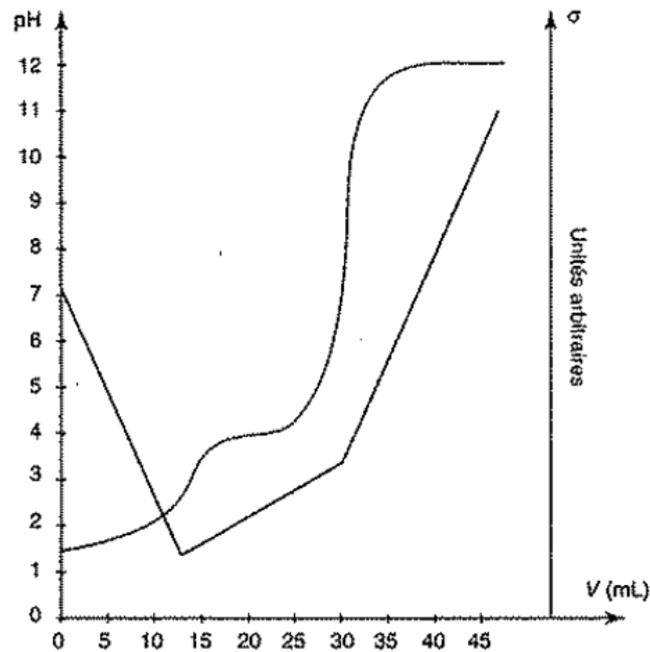


Tout acide d'un couple tel que $pK_A \leq pK_A (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) (= 0 \text{ à } 298 \text{ K})$ n'existe pas en solution aqueuse car totalement dissocié. Toute base d'un couple tel que $pK_A \geq p_A (\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) (= 14 \text{ à } 298 \text{ K})$ n'existe pas en solution aqueuse car totalement dissociée.

7. Titrage conductimétrique ou pH -métrique

Un bécher contient 100 mL d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'un acide faible HA . La burette contient une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage a été suivi par conductimétrie et par pH métrie. Les courbes ci-dessous ont été obtenues.

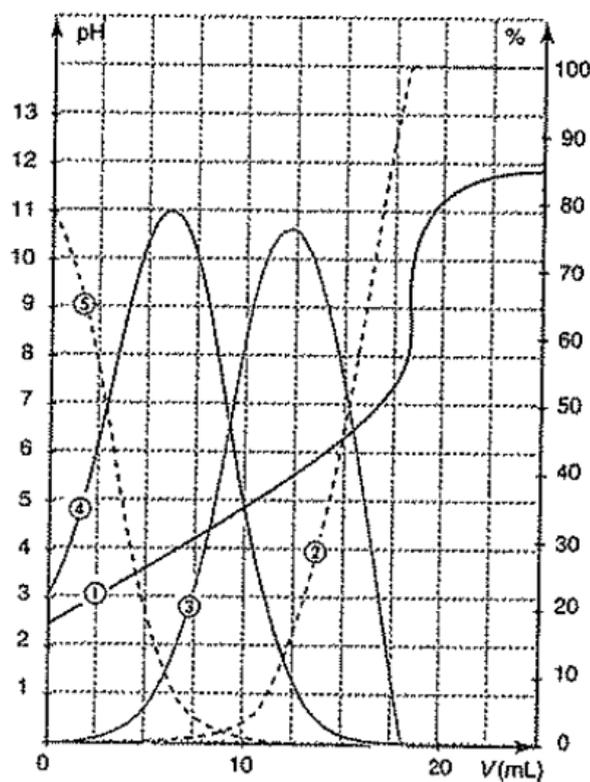
- Identifier, à partir de la courbe conductimétrique, trois zones distinctes lors du titrage de la solution. Justifier le signe des pentes des segments de droite. A quoi correspondent les ruptures de pente? En déduire les réactions qui ont lieu au cours du titrage et leur ordre d'apparition.
- Quelle est la méthode qui vous semble la plus précise pour déterminer les points d'équivalence? Lorsque $v = 0$, $pH = 1,60$ quelle est la concentration de l'acide fort introduit dans le bécher?
- Quelle est la concentration de l'acide faible introduit dans le bécher? Quelle est la valeur du pK_A de cet acide?



? Exercice 5: Titrage

On titre une solution d'acide citrique, triacide qu'on note H_3A . Le volume de solution d'acide est $V_a = 2$ mL et on effectue le titrage par une solution de soude de concentration $C_b = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Identifier les courbes représentées.
- Le volume de soude versé à l'équivalence étant de 18 mL déterminer la concentration de l'acide citrique.
- Déterminer les trois pK_A de l'acide citrique. Commenter.



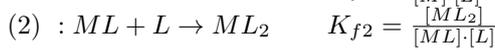
8. Réactions de complexation

- Les complexes sont des édifices polyatomiques dans lesquels un atome métallique possédant au moins une lacune électronique est lié à des molécules, des anions possédant des doublets non liants appelés ligands.
- Les complexes peuvent être neutres, chargés positivement ou négativement.
- Les complexes sont solubles en solution aqueuse.

Exemple : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: tétraammine cuivre (II).

9. Réaction de formation, dissociation des complexes

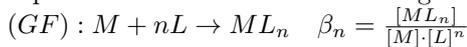
Équation de réaction de formation successive (échange d'un équivalent de ligand)



⋮



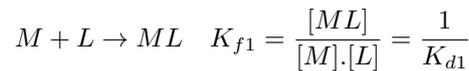
Équation de réaction de formation globale :



Relation :

$$\beta_1 = K_{f1} = \frac{1}{K_{d1}} \text{ et } K_{fi} = \frac{1}{K_{di}}$$

10. Diagramme de prédominance



Si $[M] > [ML]$ alors $\frac{K_{d1}}{[L]} > 1 \implies pL > pK_{d1}$ (M stable à droite du diagramme).

? Exercice 6:

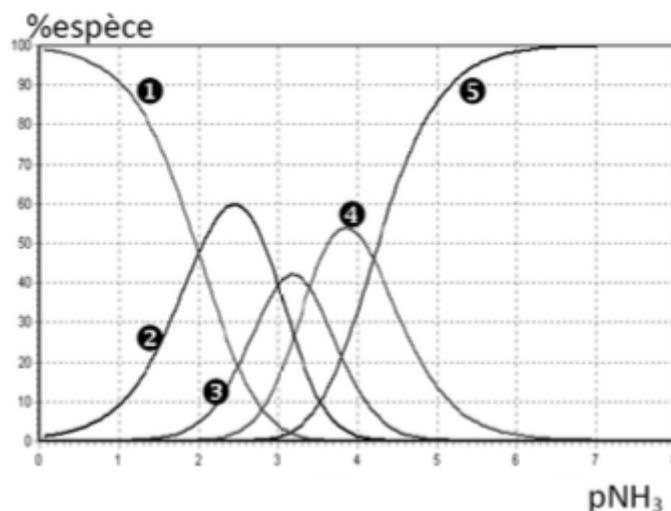
L'objectif est d'établir le diagramme de prédominance de Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{SCN})]$ et $[\text{Ag}(\text{SCN})]^{2-}$
Données : $pK_{d1} = 7,6$ et $pK_{d2} = 1,5$.

? Exercice 7: Cas particulier et étude de stabilité

L'objectif est d'établir le diagramme de prédominance de Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Données : $pK_{d1} = 3,3$ et $pK_{d2} = 3,9$

11. Courbes de distribution

Comme pour les réactions acido-basiques, on peut également définir les courbes de distribution représentant le pourcentage d'une espèce en fonction du pL . Ces courbes permettent également d'obtenir les pK_d et d'accéder aux domaines de prédominance des espèces intervenant dans les réactions de complexation.



On veut attribuer les courbes à $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ et $[\text{Cu}^{2+}]$

? Exercice 8:

Un litre de solution est préparé par dissolution de $n_0 = 0,10$ mol de chlorure de calcium ($\text{Ca}^{2+}, 2\text{Cl}^-$) et d'une quantité $n = 0,02$ mol d'EDTA Y^{4-} . Quelle est la composition de la solution à l'état final?

Donnée : $[\text{CaY}]^{2-} : \log \beta_1 = 10,7$

? Exercice 9:

On mélange 10 mL de solution de MgY^{2-} à $0,2 \text{ mol}^{-\text{L}^{-1}}$ avec 10 mL de solution de Ca^{2+} à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire l'état final du système.

Données : $\text{CaY}^{2-}/\text{Ca}^{2+} : pK_D = 10,6$; $\text{MgY}^{2-}/\text{Mg}^{2+} : pK'_D = 8,7$

12. Définition de la solubilité

À une température T, la solubilité s est la quantité maximale de solide qui se dissout dans 1L d'eau pure : $s = \frac{\xi_{\text{max}}}{V}$.
Unité : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

13. Produit de solubilité

Le produit de solubilité, noté K_s , est la constante d'équilibre à la température T de la réaction de dissolution de l'espèce solide. Dans une solution saturée, à l'équilibre, le produit $[\text{M}^{n+}][\text{X}^-]^n$ vérifie $[\text{M}^{n+}][\text{X}^-]^n = \text{constante}$. Cette constante est le produit de solubilité et est notée K_S

14. Exemple



Tant que $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < K_S$: le précipité d'hydroxyde de magnésium n'existe pas. Le précipité existe donc à partir du pH pour lequel $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}]^2 = K_S$, soit, pour cet exemple, $\text{pOH} = 4$ et donc $\text{pH} = 10$.

15. Calcul de solubilité dans l'eau pure et modification par ajout d'un réactif

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12}$$

$$s = ?$$

? Exercice 10:

Calculez la solubilité dans l'eau pure du phosphate d'argent Ag_3PO_4 . Comment évolue cette solubilité si le solide est dissous dans 1 L d'une solution d'ions argent Ag^+ à $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Calculez la solubilité de Ag_3PO_4 dans cette solution.

Donnée : $\text{pK}_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 19,9$

16. Association des différentes réactions en solution aqueuse

? Exercice 11: Titrage

Le document ci-dessous donne les graphes obtenus par simulation du dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et du chlorure d'aluminium à la concentration C_2 par une solution de soude à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les courbes tracées représentent $\text{pH} = f(V)$ et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est à dire Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

- 1) Identifier chacune des courbes. Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation chimique de la réaction support de titrage qui se produit.
- 2) En déduire C_1 et C_2 .
- 3) Déterminer $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$.

