

UE Pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 5 de thermochimie : **Thermochimie des solutions aqueuses**

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 5 de thermochimie

Thermochimie des solutions aqueuses

I. Equilibres de complexation

II. Equilibres de précipitation

III. Complément sur les équilibres acides-bases

IV. Complément sur les équilibres d'oxydo-réduction

V. Titrages en solution aqueuse

La notation (aq) sera systématiquement éludée.

Echange de particules en solutions aqueuses

Échange	de protons	d'électrons	de ligands	d'ions
entre	un acide et une base	un oxydant et un réducteur	un cation métallique et un complexe	un cation métallique et un précipité
équilibres	acides-bases	d'oxydo-réduction	de complexation	de précipitation

I. Equilibres de complexation

I.1) Les complexes

I.2) Ions métalliques en solution aqueuse

I.3) L'équilibre de complexation

I.4) Equilibres successifs de complexation

I.1) Les complexes

- ✧ Les complexes sont des édifices dans lesquels un atome ou un ion métallique est lié à un certain nombre de molécules ou d'anions appelés ligands.
- ✧ Un ligand possède au moins un doublet non liant. Les liaisons entre l'entité centrale et les ligands sont des liaisons de coordination (le doublet de la liaison est apporté par le ligand, le métal ou l'ion métallique possédant une lacune électronique).
- ✧ Les complexes peuvent être neutres, positifs ou négatifs :
 - ✧ $\text{Fe}(\text{CO})_5$, constitué d'un atome de fer central et de 5 ligands neutres CO.
 - ✧ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, constitué d'un ion Fe^{3+} central et de 6 ligands anioniques CN^- .
 - ✧ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, constitué d'un ion Ag^+ central et de 2 ligands neutres NH_3 .
- ✧ La plupart des complexes sont très colorés.

I.2) Ions métalliques en solution aqueuse.

- ✧ Un ion métallique n'existe jamais seul en solution aqueuse : il est hydraté (caractère hydratant de l'eau), les molécules d'eau jouant le rôle de ligands pour former des aqua-complexes.
- ✧ Exemples :
 - ion Ag^+ \rightarrow complexe $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
 - ion Cu^{2+} \rightarrow complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
 - ion Fe^{3+} \rightarrow complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Notation simplifiée : l'aqua-complexe $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ sera noté M^{n+}

I.3) L'équilibre de complexation

En toute rigueur il faudrait noter un complexe entre crochet avec sa charge globale à l'extérieur des crochets. Nous omettrons par la suite ces crochets que nous réserverons pour les concentrations.

On décrira un complexe sous la forme générique « ML_n ».
Pour autant la notation M pourra se référer à un atome de métal ou à un cation métallique, et la notation L pourra se référer à un ligand neutre ou anionique.

L'équilibre le plus général de formation globale d'un complexe correspond à :



$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{eq}}}{[M]_{\text{eq}} \cdot ([L]_{\text{eq}})^n}$$

les concentrations étant exprimées en mol/L

β_n : constante de formation (ou constante de formation globale) du complexe.
Elle est appelée aussi constante de stabilité du complexe (plus la constante de formation est grande et plus le complexe est stable).

Les constantes de formation des complexes sont souvent très grandes (réactions quasi-totales)

I.4) Equilibres successifs de complexation



(...)



(...)



K_{f1} , K_{f2} , K_{fi} , etc., sont appelées constantes de formation (ou de stabilité) successives.
On définit également les constantes de dissociation successives : $K_{di} = 1/K_{fi}$

$$b_n = \frac{[ML_n]_{\text{eq}}}{[M]_{\text{eq}} \cdot ([L]_{\text{eq}})^n} = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot (...) \cdot K_{fi} \cdot (...) \cdot K_{fn}$$

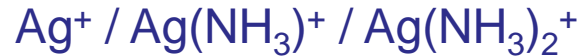
$$b_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

Tables de données : $\log \beta_n$

On en déduit si besoin les K_{fi} par $K_{fi} = \beta_i / \beta_{i-1}$ soit $\log K_{fi} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$

I.4) Equilibres successifs de complexation

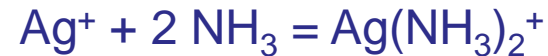
Stabilité / non-stabilité des complexes intermédiaires



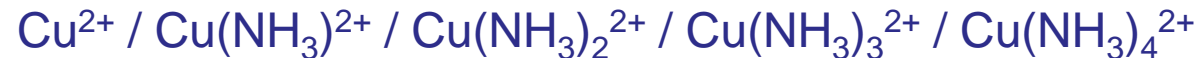
$$K_{f1} = 10^{3,3}, K_{f2} = 10^{3,9}$$

La formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ est thermodynamiquement très favorable mais la formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ à partir de $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ l'est encore plus.

La formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ est négligeable et on résume l'échange de ligand au seul équilibre



de constante globale de formation $\beta_2 = K_{f1} \times K_{f2} = 10^{7,2}$



$$K_{f1} = 10^{4,2}, K_{f2} = 10^{3,4}, K_{f3} = 10^3, K_{f4} = 10^2$$

Tous les complexes cuivre-ammoniac sont stables.

On favorise la formation exclusive de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ en se plaçant en fort excès de ligand NH_3 .

II. Equilibres de précipitation

II.1) Les précipités

II.2) L'équilibre de précipitation

II.3) Solubilité d'un sel

II.4) Condition de précipitation

II.5) Déplacement de l'équilibre de précipitation

II.1) Les précipités

- ✧ De nombreux composés ioniques (sels ioniques) formés d'un cation métallique et d'un ion ont une solubilité dans l'eau relativement faible.
- ✧ Lorsque une partie du sel ionique reste sous forme solide au contact de la phase aqueuse, on parle de « précipité » pour ce solide et la solution aqueuse est dite saturée. C'est un système hétérogène dans lequel le précipité, solide, a une activité égale à 1.

On peut obtenir un précipité :

- ✧ Soit en mettant une quantité de sel solide supérieure à sa solubilité dans l'eau. Ainsi une quantité suffisante de sel de chlorure d'argent AgCl conduit à une solution aqueuse saturée avec du précipité AgCl (s) de couleur blanche au contact de la phase aqueuse contenant des ions Ag^+ et des ions Cl^- .
- ✧ Soit en mettant en quantité suffisante les deux ions susceptibles de former le sel. Ainsi le mélange de deux solutions aqueuses limpides contenant des ions Cl^- pour la première et des ions Ag^+ pour la seconde conduit à un précipité blanc d' AgCl . On obtient une solution aqueuse saturée avec du précipité AgCl (s) au contact de la phase aqueuse contenant des ions Ag^+ et des ions Cl^- .

II.2) L'équilibre de précipitation

L'équilibre « de précipitation » est toujours écrit dans le sens solide = ions.

Il n'y a équilibre que pour les solutions saturées : présence du solide et des ions.

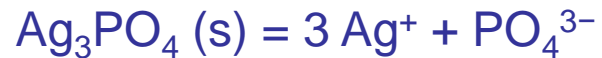
Constante d'équilibre : dite constante de solubilité K_s .



$$K_s (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_{\infty} \cdot [\text{Cl}^-]_{\infty}$$



$$K_s (\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}]_{\infty} \cdot ([\text{I}^-]_{\infty})^2$$



$$K_s (\text{Ag}_3\text{PO}_4) = ([\text{Ag}^+]_{\infty})^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]_{\infty}$$

Tables de données : $\text{p}K_s = -\log K_s$ ($K_s = 10^{-\text{p}K_s}$)

Les constantes de solubilité des précipités sont très petites (de l'ordre de 10^{-10})

L'équilibre de précipitation n'est observable que pour les sels dits peu solubles, pour lesquels la solution est très rapidement saturée.

Des sels comme NaCl ou AgNO₃ sont dits solubles car dans l'hypothèse des solutions diluées, la limite de solubilité n'est pas atteinte (équilibre de précipitation non observée :



II.3) Solubilité d'un sel dans l'eau pure

Définition

La solubilité, est le nombre de moles de solide que le peut dissoudre dans un litre de solution.

Elle est notée s et s'exprime en mol.L^{-1} .

En mol/L	AgCl (s)	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
État initial	-----		0		0
Equilibre	-----		x_{∞}		x_{∞}

L'avancement volumique à l'équilibre s'identifie ici à la solubilité :

$$s = x_{\infty} = [\text{Ag}^+]_{\infty} = [\text{Cl}^-]_{\infty}$$

$$K_S (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_{\infty} \cdot [\text{Cl}^-]_{\infty} = s^2 \quad \text{d'où } s = \sqrt{K_S} = (K_S)^{1/2}$$

Application numérique : $\text{p}K_S \approx 10$

On en déduit $K_S \approx 10^{-10}$ d'où $s \approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

II.3) Solubilité d'un sel dans l'eau pure

Autre exemple.



$$K_S (\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}]_{\infty} \cdot [\text{I}^-]_{\infty}^2$$

En mol/L	$\text{PbI}_2 (\text{s})$	=	Pb^{2+}	+	2I^-
État initial	-----		0		0
Equilibre	-----		s		2s

$$K_S (\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}]_{\infty} \cdot [\text{I}^-]_{\infty}^2$$

$$K_S = s \cdot (\mathbf{2s})^2$$

$$K_S = 4 \cdot s^3$$

$$\text{d'où } s = (K_S/4)^{1/3}$$

II.4) Condition de précipitation

Position du problème : on mélange une solution contenant des ions Ag^+ avec une solution contenant des ions Cl^- . Y-a-t-il précipitation de AgCl (s) ?



État initial : $(Q_r)_i = [\text{Ag}^+]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i$

- ✧ Si $(Q_r)_i < K_S$, évolution spontanée « dans le sens 1 » or il n'y a pas de AgCl (s) : rien ne se passe. Il n'y a pas précipitation car le produit de solubilité n'est pas atteint (concentrations trop faibles en Ag^+ et Cl^-).
- ✧ Si $(Q_r)_i > K_S$, il y a précipitation (réaction spontanée dans le sens 2). $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ diminuent (car formation de AgCl (s)), et donc Q_r diminue. Le système évolue jusqu'à l'équilibre, pour lequel les concentrations sont telles que $(Q_r)_\infty = [\text{Ag}^+]_\infty \cdot [\text{Cl}^-]_\infty = K_S$.

II.4) Condition de précipitation

Exemples.

On mélange 500 mL d'une solution contenant 10^{-3} mol d'ions Ag^+ avec 500 mL d'une solution contenant 10^{-3} mol d'ions Cl^- .

Y-a-t-il précipitation de AgCl (s)? (on donne $K_S (\text{AgCl}) = 10^{-10}$)



Après mélange, on a un litre de solution avec $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-3}$ mol/L.

$$(Q_r)_{\text{initial}} = 10^{-3} \times 10^{-3} = 10^{-6} > K_S (\text{AgCl})$$

Il y a donc précipitation.

On mélange 500 mL d'une solution contenant des ions Pb^{2+} à la concentration $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L avec 500 mL d'une solution contenant des ions I^- à la concentration $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Y-a-t-il précipitation de PbI_2 (s)? (on donne $K_S (\text{PbI}_2) = 10^{-8}$)



Après mélange, on a un litre de solution avec $[\text{Pb}^{2+}]_i = [\text{I}^-]_i = 10^{-3}$ mol/L.

$$(Q_r)_{\text{initial}} = 10^{-3} \times (10^{-3})^2 = 10^{-3} \times 10^{-6} = 10^{-9} < K_S (\text{PbI}_2)$$

Il n'y a donc pas précipitation.

II.5) Déplacement de l'équilibre de précipitation

i) Influence des paramètres physiques

Influence de T.

Rappel du chapitre 4 :

↗ T, déplacement d'équilibre dans le sens endothermique

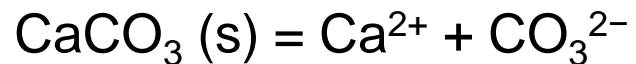
↘ T, déplacement d'équilibre dans le sens exothermique



$\Delta_r H^0 > 0$ (endothermique)

Une augmentation de température favorise la dissolution de $\text{PbI}_2 (\text{s})$.

Endothermique : $K_S \nearrow$ lorsque $T \nearrow$: si la constante de solubilité \nearrow , la solubilité du sel \nearrow



$\Delta_r H^0 < 0$ (exothermique)

Une augmentation de température favorise la précipitation de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$.

Exothermique : $K_S \searrow$ lorsque $T \nearrow$: si la constante de solubilité \searrow , la solubilité du sel \searrow

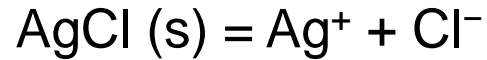
Influence de P.

Aucune influence d'une modification de pression sur l'équilibre.

La pression n'est pas facteur d'équilibre pour les équilibres de précipitation.

II.5) Déplacement de l'équilibre de précipitation

ii) Influence de paramètres chimiques



$$Q_r = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

✧ L'ajout de solide AgCl n'a aucune influence sur l'équilibre.

✧ L'ajout d'ions Ag^+ ou d'ions Cl^- augmente le Q_r

Conséquence : déplacement d'équilibre dans le sens indirect

EFFET D'IONS COMMUNS : la solubilité diminue si il y a présence d'un des ions constitutif du sel en solution.

La solubilité maximale d'un solide ionique est celle obtenue dans l'eau pure. Si la solution dans laquelle on veut le dissoudre contient déjà un ou plusieurs de ses ions constitutifs, sa solubilité est plus faible.

*En exercice (chapitre 7),
vérification quantitative de l'effet
d'ions commun.*

III. Compléments sur les équilibres acides-bases (calculs simples de pH)

III.0) Pré-requis

III.1) L'approximation à 10%

III.2) Méthode de la réaction prépondérante

III.3) pH d'une solution d'acide fort

III.4) pH d'une solution de base forte

III.5) pH d'une solution d'acide faible

III.6) pH d'une solution de base faible

III.7) pH d'un mélange d'acides et de bases

III.0) pré-requis

$$K_e = h.\omega = 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

$$pH = -\log h$$

$$pOH = -\log \omega$$

$$pH + pOH = pK_e = 14$$

$$K_A = [B]_{\infty}.h/[Ac]_{\infty}$$

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_B + pK_A = pK_e = 14$$

Pour une réaction impliquant 2 couples a/b, « $K^0 = 10^{\Delta pK_A}$ »

Calculs de pH :

acide fort $\rightarrow pH = pC$ (avec $pC = -\log C$)

base forte $\rightarrow pOH = pC$ donc $pH = 14 - pC$ (avec $pC = -\log C$)

relation de Henderson-Hasselbach) $\rightarrow pH = pK_A + \log ([B]_{\infty}/[Ac]_{\infty})$

espèce amphotère $\rightarrow pH = \frac{1}{2}.(pK_{A1} + pK_{A2})$

III.1) Approximation à 10%

« Approximation à 10% » : calcul de pH fiable à 0,05 unité près.

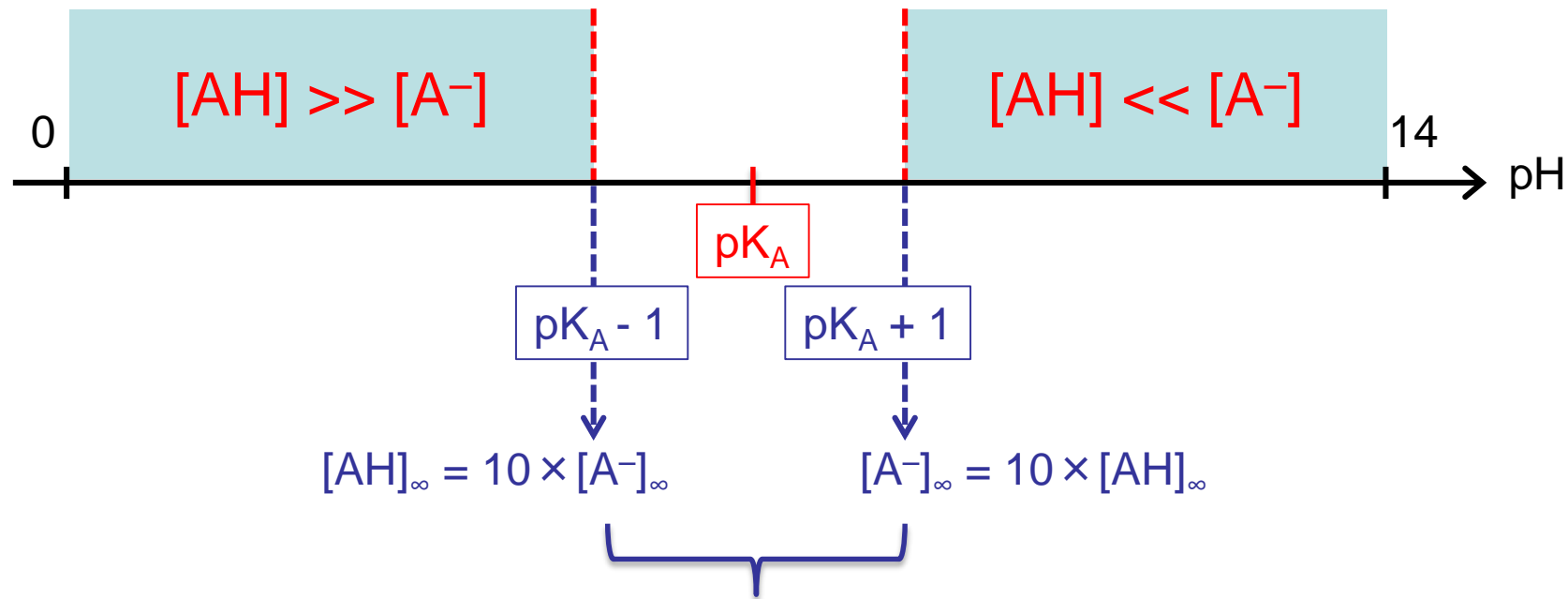
Cette approximation consiste à considérer qu'à l'équilibre, une espèce est négligeable devant une autre dès lors que sa concentration est au moins 10 fois plus petite :

$$[X] < [Y]/10 \quad \Leftrightarrow \quad [X] \ll [Y]$$

III.1) Approximation à 10%

Application à un couple acide faible / base faible

Si on doit comparer un acide et sa base conjuguée, on peut vérifier facilement cette approximation à l'aide d'un diagramme de prédominance.



Domaine d'Henderson :

[AH] et [A⁻] du même ordre de grandeur
[AH] prédomine ([AH] > [A⁻]) pour pH < pK_A
[A⁻] prédomine ([A⁻] > [AH]) pour pH > pK_A

III.1) Approximation à 10%

Application aux concentrations en HO^- et H_3O^+

Si on doit comparer ω et h (reliées par $K_e = h.\omega = 10^{-14}$)

$$\begin{array}{llll} \omega < h/10 & \Leftrightarrow & h \times (h/10) > 10^{-14} & \Leftrightarrow & h^2 > 10^{-13} \\ & \Leftrightarrow & h > 10^{-6,5} & \Leftrightarrow & \text{pH} < 6,5 \end{array}$$

ω négligeable devant h dès lors que $\text{pH} < 6,5$

$$\begin{array}{llll} h < \omega/10 & \Leftrightarrow & h \times (10.h) < 10^{-14} & \Leftrightarrow & h^2 < 10^{-15} \\ & \Leftrightarrow & h < 10^{-7,5} & \Leftrightarrow & \text{pH} > 7,5 \end{array}$$

h négligeable devant ω dès lors que $\text{pH} > 7,5$

Cela reviendra à considérer que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable devant les autres réactions possibles dès lors que $\text{pH} < 6,5$ ou $\text{pH} > 7,5$

III.2) Méthode de la réaction prépondérante

Pour déterminer un état d'équilibre et calculer un pH, on utilise la méthode de la réaction prépondérante (RP).

La RP est la réaction de **l'acide le plus fort présent à l'état initial avec la base la plus forte présente à l'état initial**.

Si la RP peut être considérée comme totale ($K^0 > 10^3$) elle donne lieu à un nouveau système chimique (dit système équivalent) qui devient le nouvel état initial (cf. exercices du chapitre 7).

Lorsque la RP n'est pas totale, elle correspond à l'équilibre de contrôle (**RPE** pour RP d'équilibre) : elle fixe les concentrations des espèces **majoritaires** à l'équilibre et donc le **pH**

III.2) Méthode de la réaction prépondérante

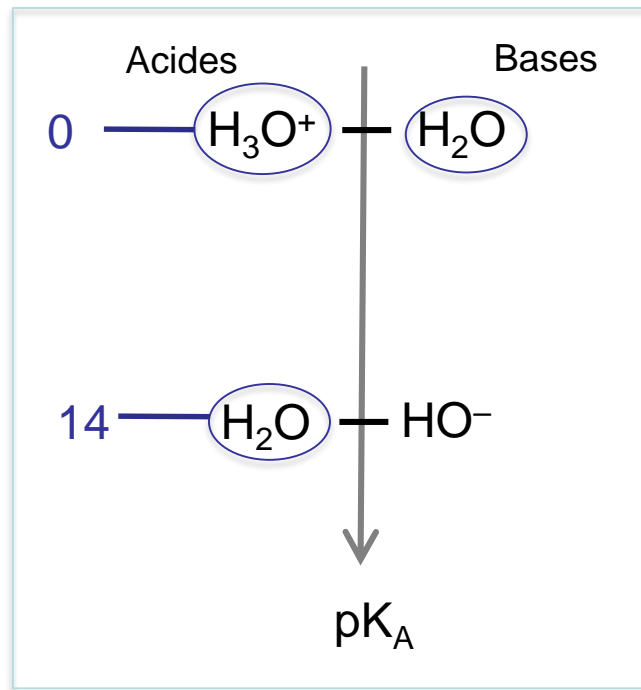
En pratique :

- ✓ Faire une liste de toutes les espèces acido-basiques présentes à l'état initial et les placer sur une échelle d'acidité.
- ✓ *Si la RP est totale, déterminer le système équivalent.*
- ✓ Ecrire la RPE, en déduire le pH.
- ✓ **On vérifie que la RP suivante, dite RPS pour RP secondaire, ne modifie pas sensiblement l'équilibre de la RPE (l'avancement de la RPS ne doit pas, dans l'approximation à 10%, affecter l'état d'équilibre établi par la RPE).**

III.3) pH d'une solution d'acide fort

pH d'une solution d'acide fort (HCl, HNO₃, etc.) de concentration notée C ?

réaction d'hydrolyse totale (acide fort) donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$



Etat initial (EI) : H_2O , H_3O^+ (concentration C)

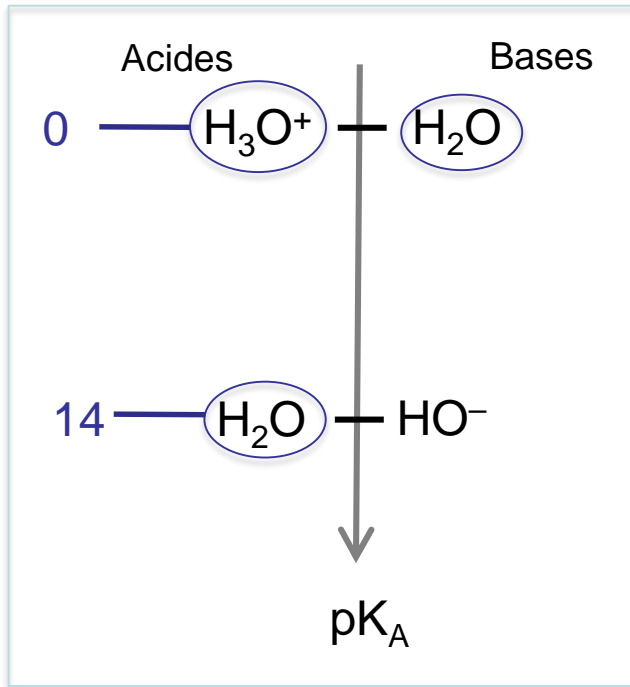
RPE : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K^0 = 1$

Pas de modifications des concentrations

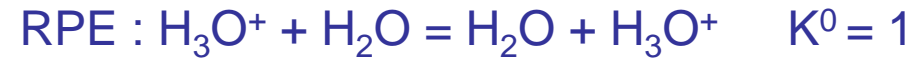
Etat final : $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\infty} = C$

$\text{pH} = -\log C = \text{pC}$

III.3) pH d'une solution d'acide fort



Validité de $\text{pH} = \text{pC} = -\log C$?



	$2 \text{H}_2\text{O}$	=	HO^-	+	H_3O^+
t=0	excès		0		$h = C$
t_∞	excès		$x_\infty = \omega$		$h + x_\infty = h + \omega$

La RPS ne modifie pas significativement l'équilibre établi par la RPE si ω (avancement de la RPS) est négligeable devant h soit $\text{pH} < 6,5$

Solution d'acide fort de concentration C :

$\text{pH} = \text{pC} = -\log C$ valable si $\text{pH} < 6,5$

III.4) pH d'une solution de base forte

pH d'une solution de base forte (NaOH, KOH, etc.) de concentration notée C ?

réaction d'hydrolyse totale (base forte) donc $[\text{HO}^-] = C$

Etat initial (EI) : H_2O , HO^- (concentration C)

Par analogie avec les acides forts, en remplaçant

- ✓ h par ω
- ✓ pH par $\text{pOH} = -\log \omega = 14 - \text{pH}$

Solution de base forte de concentration C :

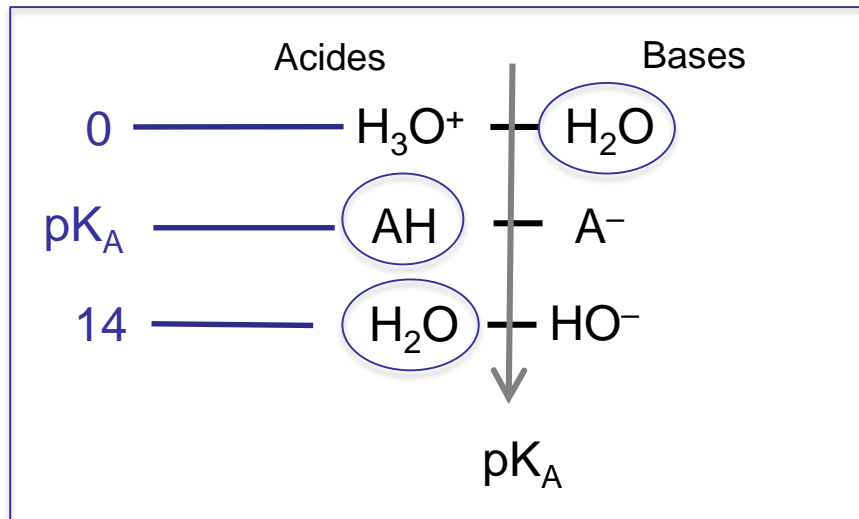
$$\text{pOH} = \text{pC} \text{ soit } \text{pH} = 14 - \text{pC}$$

Valable si $\text{pH} > 7,5$

(revient à dire que la RPS (autoprotolyse de l'eau) est négligeable)

III.5) pH d'une solution d'acide faible

pH d'une solution d'un acide faible AH de concentration notée C ?



EI : H_2O , AH (concentration C)

RPE : réaction d'hydrolyse



$$K^0 = K_A = 10^{-\text{pK}_A}$$

RPS : autoprotolyse de l'eau

La RPS sera négligeable dès lors que le pH obtenu sera inférieur à 6,5 ou supérieur à 7,5

III.5) pH d'une solution d'acide faible

	AH	+	H₂O	=	A⁻	+	H₃O⁺
Etat initial	C		excès		0		0
Equilibre	C - x _∞		excès		x _∞		x _∞
	= C - h		excès		= h		= h

$$K_A = \frac{[A^-]_{\infty} \cdot h}{[AH]_{\infty}} = \frac{h^2}{C - h}$$

Cas général : il faut résoudre le polynôme
 $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot C = 0$

La plupart du temps, la réaction d'un acide faible HA sur l'eau peut être considérée comme quasi-nulle

Hypothèse : $x_{\infty} = h \ll C$

Démarche :

- 1) négliger h devant C pour simplifier les calculs
- 2) vérifier la validité de l'approximation ($h \ll C$, ce qui équivaut à $[AH] \gg [A^-]$ soit $pH < pK_A - 1$)

III.5) pH d'une solution d'acide faible

	AH	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
Etat Initial	C		excès		0		0
Equilibre	$C - h \approx C$		excès		h		h

$$K_A = h^2 / C$$

$$h = (K_A \cdot C)^{1/2} \quad (\text{si } h \ll C, \text{ hypothèse de réaction quasi-nulle valable })$$

$$\text{pH} = -\log h \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = -\frac{1}{2} \times (\log K_A + \log C)$$

$$\Leftrightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_A + \text{p}C)$$

Solution d'acide faible de concentration C : $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_A + \text{p}C)$

Validité de l'hypothèse réaction quasi-nulle : $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$

Validité de la RPS négligeable : $\text{pH} < 6,5$

III.5) pH d'une solution d'acide faible

Illustration :

pH d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AcOH) de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$? *Donnée : $\text{AcOH} / \text{AcO}^- : pK_A = 4,6$*



Si RPE quasi-nulle : $\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_A + \text{p}C)$

$$C = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow \text{p}C = -\log(10^{-2}) = 2 \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \times (4,6 + 2) = 3,3$$

Validité de la valeur obtenue ?

$$\text{pH} = 3,3 < 3,6 (= pK_A - 1)$$

La réaction d'hydrolyse est effectivement quasi-nulle et la valeur de pH obtenue est correcte.

III.5) pH d'une solution d'acide faible

Cas de non validité de l'hypothèse d'une réaction d'hydrolyse quasi-nulle :

Le pH obtenu peut-être supérieur à $pK_A - 1$ en cas d'acide faible :

✓ « relativement fort » (pK_A petit) (*)

et/ou

✓ très dilué (**)

(*) Soit un couple A/B de $pK_A = 2$; pH d'une solution de l'acide faible 10^{-2} M ?

Avec la formule $pH = \frac{1}{2} \times (pK_A + pC)$, on obtient $pH = 2 > (pK_A - 1)$

L'hypothèse d'une réaction d'hydrolyse quasi-nulle n'est pas valable.

Il faut passer par la résolution de « $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot C = 0$ » pour déterminer le pH...

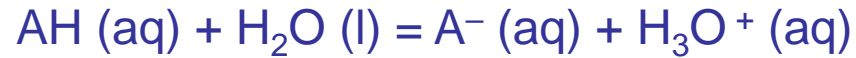
(**) pH d'une solution d'acide acétique AcOH 10^{-4} mol/L ($pK_A = 4,6$) ?

Avec la formule $pH = \frac{1}{2} \times (pK_A + pC)$, on obtient $pH = 4,3 > (pK_A - 1)$

L'hypothèse d'une réaction d'hydrolyse quasi-nulle n'est pas valable.

Il faut passer par la résolution de « $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot C = 0$ » pour déterminer le pH...

III.5) pH d'une solution d'acide faible



$$Q_r = \frac{[\text{A}^-] \cdot h}{[\text{AH}]} \quad Q_r = \frac{n_{\text{A}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{AH}}} \cdot \frac{1}{V}$$

Dilution (ajout de H_2O) : on modifie les concentrations

$V \nearrow$, $Q_r \searrow$

déplacement d'équilibre dans le sens de la dissociation de l'acide en sa base conjuguée.

Loi de dilution d'Ostwald : plus on dilue un acide faible, plus il se dissocie.

La réaction d'un acide faible de $\text{pK}_\text{A} > 3$ avec l'eau n'est pas forcément quasi-nulle.
Un acide faible suffisamment dilué peut se comporter comme un acide fort

A titre informatif : $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{AcO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

C : concentration initiale en AcOH

$C > 10^{-2,5} \text{ mol/L}$: réaction quasi-nulle

$10^{-2,5} \text{ mol/L} > C > 10^{-5,5} \text{ mol/L}$: réaction limitée

$C < 10^{-5,5} \text{ mol/L}$: réaction quasi-totale ($\text{pH} = -\log C = \text{pC}$)

III.6) pH d'une solution de base faible

	A^-	$+ H_2O$	$=$	AH	$+ HO^-$
Etat Initial	C	excès		0	0
Equilibre	$C - \omega \approx C$	excès		ω	ω

Par analogie avec les acides faibles, en remplaçant :

- ✓ h par ω
- ✓ pK_A par $pK_B = 14 - pK_A$
- ✓ pH par $pOH = -\log \omega = 14 - pH$

$pOH = \frac{1}{2} \times (pK_B + pC)$ en négligeant la protonation de la base par hydrolyse (soit $\omega \ll C$ ou encore $[HA] \ll [A^-]$)

Validité : $pH > pK_A + 1$

RPS négligeable si $pH > 7,5$

III.6) pH d'une solution de base faible

Cas de non validité de l'hypothèse d'une réaction de protonation quasi-nulle :

Le pH obtenu peut-être inférieur à $pK_A + 1$ en cas de base faible :

✓ « relativement forte » (pK_A élevé)

et/ou

✓ très diluée (loi de dilution d'Ostwald pour une base faible : plus on dilue une base faible et plus elle se protone)

III.7) pH d'un mélange d'acides et de bases

Par application de la méthode de la réaction prépondérante

Cf. exercices du chapitre 7

IV. Complément sur les équilibres d'oxydo-réduction

IV.1) Interprétation thermodynamique du potentiel standard

IV.2) Règle du gamma

IV.3) Calcul des constantes d'équilibre des équilibres d'oxydo-réduction

IV.0) pré-requis

Savoir équilibrer des demi-équations et des équations d'oxydo-réduction

Savoir prédire le sens de réactions redox (règle du gamma)

Formule de Nernst

IV.1) Interprétation thermodynamique du potentiel standard



Equation de Nernst

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$-n.F.E = -n.F.E_{\text{Ox/Red}}^0 - RT \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$\Delta_r G^* (T, P, \xi) = \Delta_r G^{0*} (T) + RT \cdot \ln (Q_r^*)$$

$$Q_r^* = \frac{(a(\text{Red}))^\beta}{(a(\text{Ox}))^\alpha}$$

$$\Delta_r G^* (T, P, \xi) = \Delta_r G^{0*} (T) - RT \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

Par identification :

$$\Delta_r G^* = -n.F.E$$

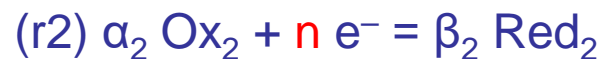
$$\Delta_r G^{0*} = -n.F.E^0$$

E^0 : potentiel standard

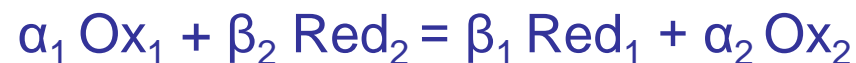
Grandeur tabulée

E^0 ne dépend que de la température

IV.2) Règle du gamma



« (r1) – (r2) »



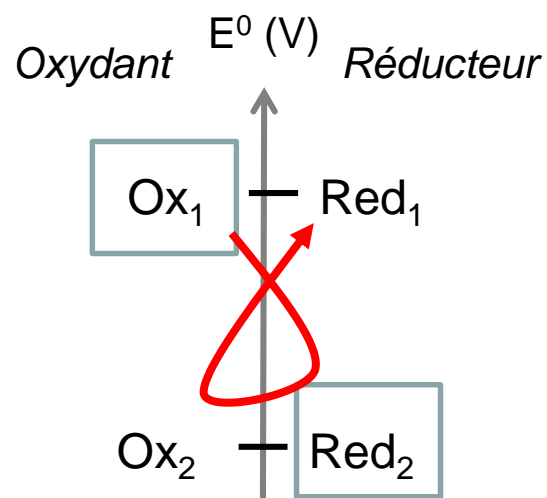
$$\Delta_r G_1^{0*} = - n.F.E_1^0$$

$$\Delta_r G_2^{0*} = - n.F.E_2^0$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^{0*} - \Delta_r G_2^{0*}$$

$$\Delta_r G^0 = - n.F.E_1^0 + n.F.E_2^0$$

$$\Delta_r G^0 = - n.F \times (E_1^0 - E_2^0)$$



Si $E_1^0 > E_2^0$, $\Delta_r G^0 < 0$
réaction thermodynamiquement
favorisée dans le sens direct

IV.3) Calcul des constantes d'équilibre des équilibres d'oxydo-réductions



$$\Delta_r G^0 = - n.F \times (E^0_1 - E^0_2)$$

$$\Delta_r G^0 = - RT \times \ln K^0$$

$$\Delta_r G^0 = - n.F \times (E^0_1 - E^0_2) = - RT \times \ln K^0$$

$$\text{d'où } n \times (E^0_1 - E^0_2) = RT/F \times \ln K^0$$

$$RT/F \times \ln x = 0,06 \log x \text{ (valable à température ambiante)}$$

$$0,06 \log K^0 = n \times (E^0_1 - E^0_2)$$

Pour une réaction entre deux couples avec un échange de n électrons :

$$0,06 \log K^0 = n \times \Delta E^0$$

$\Delta E^0 > 0$ si la réaction suit la règle du gamma, $\Delta E^0 < 0$ sinon

IV.3) Calcul des constantes d'équilibre des équilibres d'oxydo-réductions

Illustration n° 1

$$0,06 \log K^0 = n \times \Delta E^0$$

Pile Ag-Zn

Espèces mises en jeu : Ag^+ (aq), Ag (s), Zn^{2+} (aq), Zn (s)

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) \approx 0,8 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) \approx -0,7 \text{ V}$$

Ecrire l'équation redox de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort, et calculer sa constante d'équilibre.



Oxydant le plus fort : Ag^+ / réducteur le plus fort : Zn (s)



$$0,06 \log K^0 = n \times \Delta E^0$$

$$\text{avec } n = 2$$

$$0,06 \log K^0 = 2 \times (0,8 - (-0,7))$$

$$0,06 \log K^0 = 2 \times 1,5 = 3$$

$$\log K^0 = 3 / 0,06 = 50$$

$$K^0 = 10^{50}$$

IV.3) Calcul des constantes d'équilibre des équilibres d'oxydo-réductions

Illustration n° 2

$$0,06 \log K^0 = n \times \Delta E^0$$

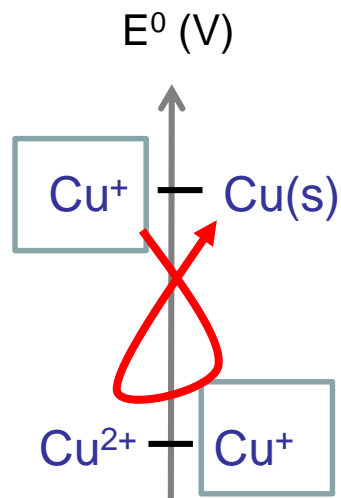
Ion cuivre (I).

En solution aqueuse, l'ion cuivre (I) Cu^+ n'est pas stable car il se dismute en Cu(s) et Cu^{2+} .

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}) \approx 0,5 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) \approx 0,2 \text{ V}$$

Ecrire l'équation de dismutation et calculer sa constante d'équilibre.



$$0,06 \log K^0 = n \times \Delta E^0 \quad \text{avec } n = 1$$

$$0,06 \log K^0 = 0,5 - 0,2 = 0,3$$

$$\log K^0 = 0,3 / 0,06 = 5$$

$$K^0 = 10^5$$

V. Titrages en solution aqueuse

V.1) Définition

V.2) Titrages potentiométriques

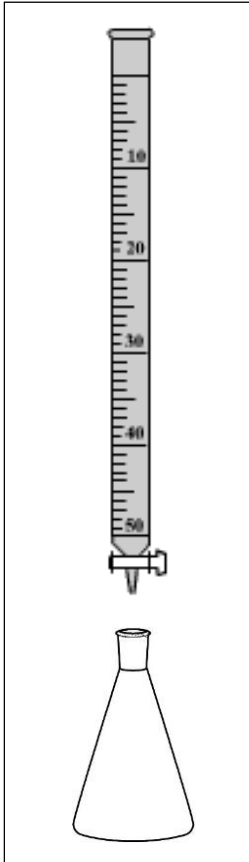
V.3) Titrages colorimétriques

V.4) Relation à l'équivalence

V.1) Définition

Doser → déterminer la concentration

Titration → dosage où l'espèce à doser réagit avec un autre réactif selon une transformation chimique (dosage destructif)



La réaction lors du titrage doit être **quasi-totale** et **rapide**.

But : repérer **l'équivalence**, c'est à dire le point où toute l'espèce à doser a réagi avec le réactif introduit

L'équivalence peut être repérée à l'aide de méthodes potentiométriques (mesure du potentiel de la solution) et/ou à l'aide d'indicateurs de fin de réaction (titrages colorimétriques)

V.2) Titrages potentiométriques

POTENTIOMETRIE

Millivoltmètre → mesure d'une différence de potentiel (ddp) entre

- ✧ une électrode dite de travail : électrode mesurant le potentiel de la solution (=potentiel de Nernst de tout couple présent dans la solution).
- ✧ une électrode dite de référence : potentiel E constant et connu.

Le potentiel de l'électrode de travail variant au cours du titrage, la ddp varie au cours du titrage

Titrages a/b (« pH-métrie »): électrode de travail sensible aux ions H_3O^+

ddp = f ($[\text{H}_3\text{O}^+]$) : $ddp = a.pH + b$

On étalonne avec deux solutions tampon de pH connus, le pH-mètre indique alors directement la valeur du pH de la solution.

Titrages redox : électrode métallique sensible à un des couples redox impliqués.

Accès au potentiel d'une solution contenant des ions Ag^+ ? Electrode en Ag(s) .

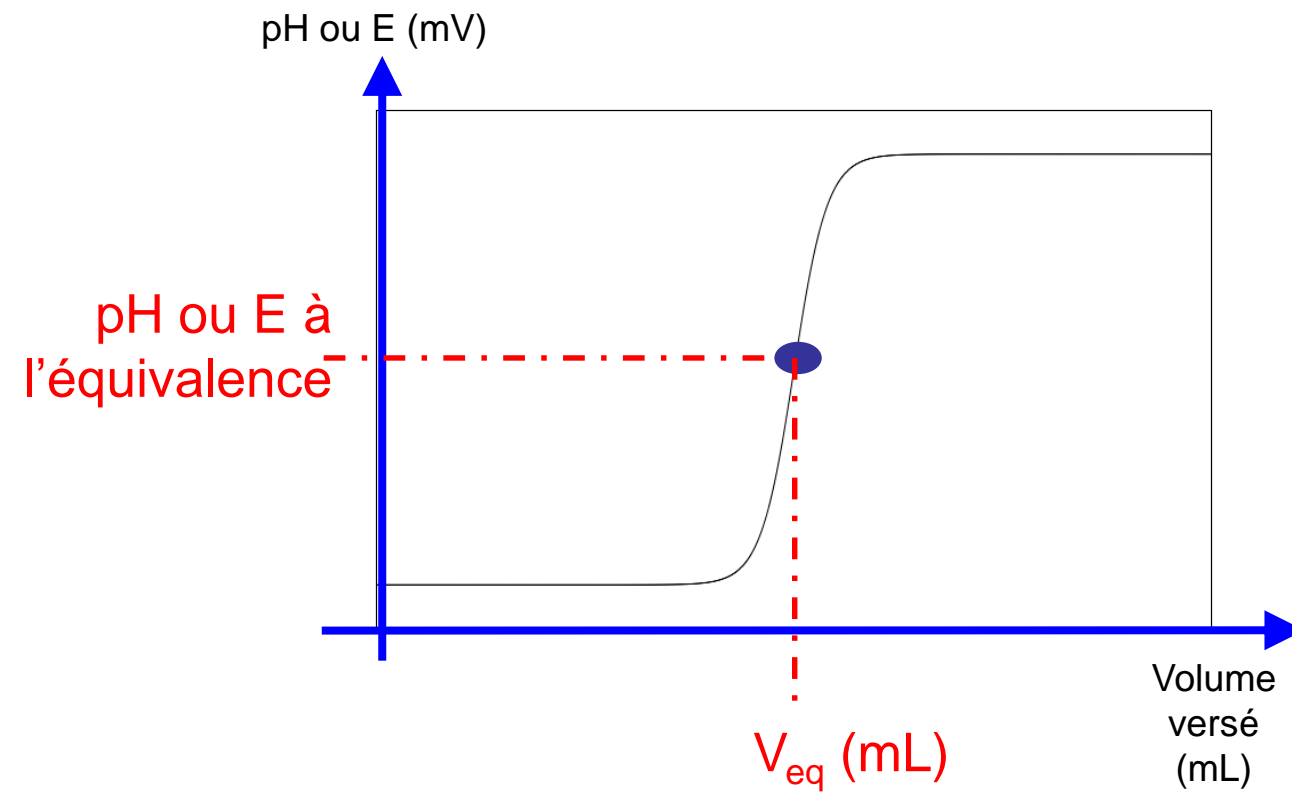
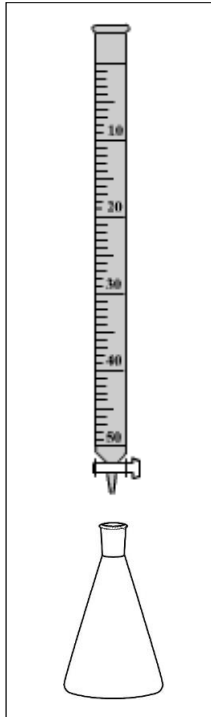
Titrages par précipitation et complexation.

Précipitation : échange d'ions entre un précipité et un cation métallique

Complexation : échange de ligands entre un complexe et un cation métallique.

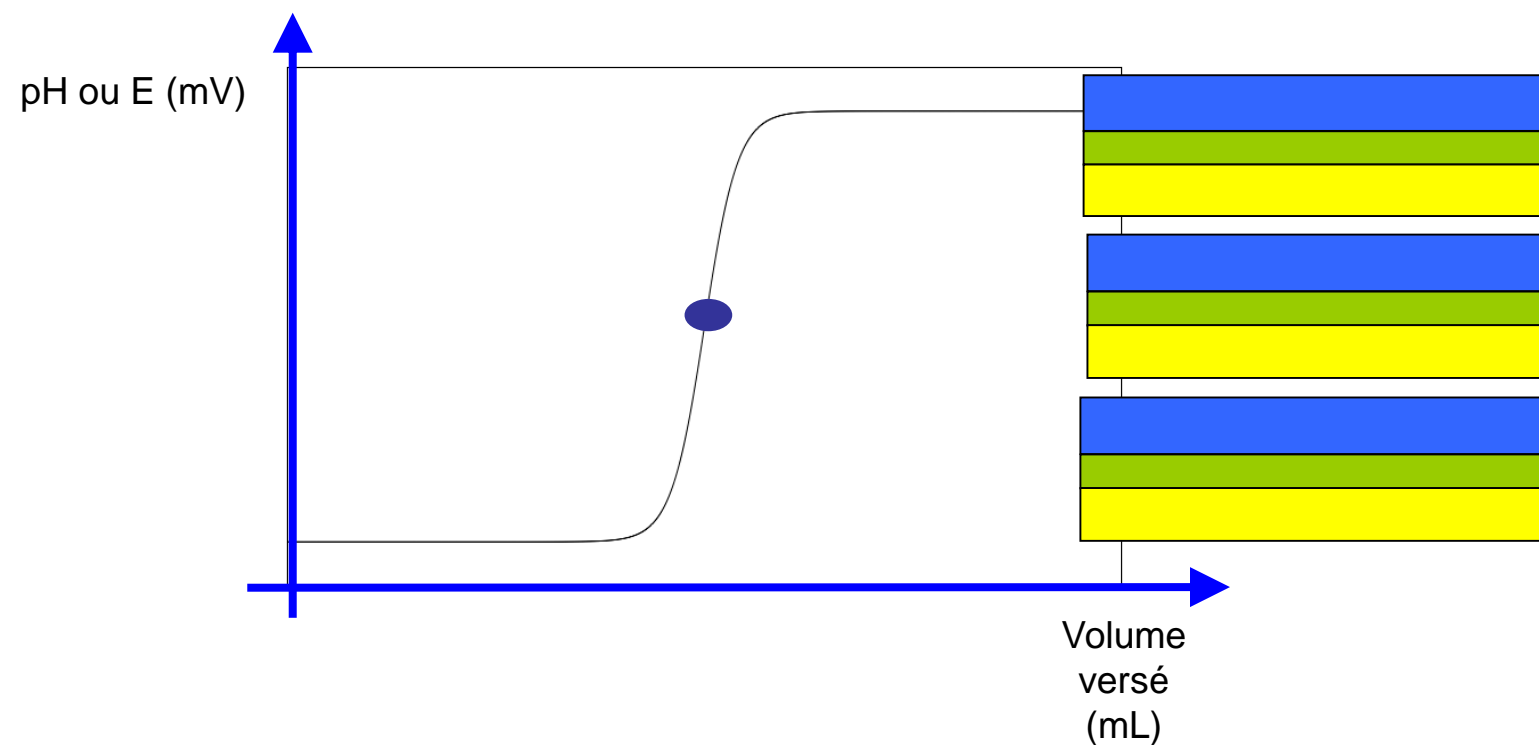
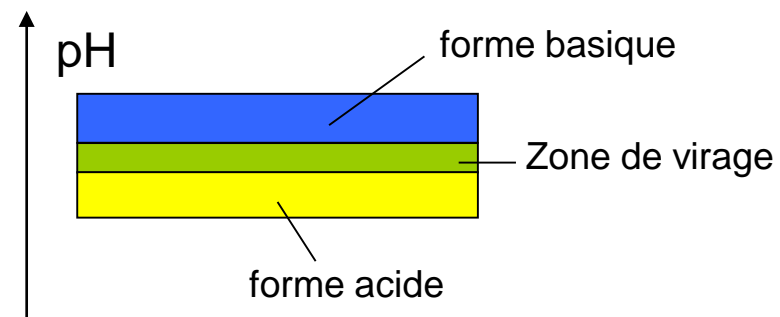
→ utilisation d'une électrode métallique sensible au cation métallique, voire d'électrodes spécifiques sensibles aux ions ou aux ligands.

V.2) Titrages potentiométriques



V.3) Titrages colorimétriques

Utilisation d'indicateurs colorés (en toute petite quantité)



V.4) Relation à l'équivalence

Équation de titrage :
 $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$

On a utilisé n_B mol de B pour doser n_A (inconnu) mol de A.
Tableau d'avancement **en mol** (variation du volume)

	αA	+	βB	\rightarrow	produits
Etat initial	n_A		n_B		
Equivalence	$n_A - \alpha \cdot \xi_{eq} = 0$		$n_B - \beta \cdot \xi_{eq} = 0$		

$$\xi_{eq} = n_A / \alpha \quad \text{et} \quad \xi_{eq} = n_B / \beta$$

relation à l'équivalence :

$$n_A / \alpha = n_B / \beta$$

$$C_A V_A / \alpha = C_B V_B / \beta$$

CQFR

Complexes, équilibres de complexation

Précipités, équilibres de précipitation (solubilité, critère de précipitation, effet d'ions communs)

Equilibres a/b :

- ✓ pré-requis
- ✓ savoir calculer un pH dans les cas simples et savoir discuter de la validité d'un résultat.
- ✓ loi de dilution d'Ostwald

Equilibres redox :

- ✓ pré-requis
- ✓ savoir appliquer la formule permettant le calcul de K^0

Titrages : principe d'un titrage, relation à l'équivalence

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.