

C 25

La chimie des solutions

25.1 L'eau, molécule et solvant

25.1.1 Moment dipolaire



— Moment dipolaire —

On définit le moment dipolaire \vec{P} par :

$$\vec{P} = q \overrightarrow{NP}$$

avec :

- N : Le barycentre des charges négatives,
- P : Le barycentre des charges positives,
- q : La charge associée au dipôle.

Les unités :

Son unité est le Debye, noté D .

$$1 D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} C.m$$

À température ambiante, la valeur du moment dipolaire de l'eau est : $P_{(H_2O)} = 1,85 D$

25.1.2 Force d'interaction

En partant de la loi de Coulomb :

$$F_{vide} = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

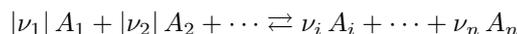
La force reliant deux charges dans l'eau vaut alors :

$$F_{eau} = \frac{F_{vide}}{\epsilon_R}$$

avec ϵ_R la permittivité relative de l'eau, égale à 80 à température ambiante. Ceci nous renseigne sur le caractère polarisant de la molécule d'eau.

25.2 Réactions chimiques

Considérons la réaction suivante :



25.2.1 Avancement d'une réaction chimique

Les coefficients ν_i sont pris algébriquement, négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits de la réaction.

L'avancement molaire élémentaire à l'instant t est :

$$d\xi(t) = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

L'avancement ne dépend pas des entités chimiques mises en jeu. C'est une grandeur caractéristique de la réaction.

25.2.2 Équilibre chimique



— Équilibre chimique —

On considère que la réaction décrite précédemment est à l'équilibre chimique quand les quantités de matière des différents constituants A_i n'évoluent plus dans le temps.

25.2.3 Relation de Guldberg et Waage



— Rappel —

On appelle quotient de cette réaction, noté Q_R , le produit des activités des produits, affectés de leurs coefficients stœchiométriques, sur le produit des activités des réactifs affectés de leurs coefficients stœchiométriques :

$$Q_R = \prod_i^n a_i^{\nu_i}$$

On définit l'activité des différentes entités chimiques de la façon suivante :

- Si X est le solvant (eau) :

$$a_{(X)} = 1$$

- Si X est un soluté non miscible en solution, ou un liquide non miscible :

$$a(X) = 1$$

- Si X est un soluté miscible en solution, alors, avec c° la concentration de référence, égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$a(X) = \frac{[X]}{c^\circ}$$

- Si X est un gaz, alors, avec p° la pression de référence égale à 1 bar ,

$$a(X) = \frac{p(X)}{p^\circ}$$

L'activité est donc une grandeur sans dimension.

Cette relation permet d'établir qu'à l'équilibre chimique, le quotient de la réaction est une constante qui ne dépend que de la température. Cette constante est notée $K^\circ(T)$:

$$K^\circ(T) = Q_R = C^{te}$$

25.3 Réactions acido-basique



— acide selon Brønsted —

Selon la définition de Brønsted, un acide est une entité susceptible de céder un ou plusieurs protons.

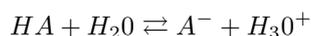


— base selon Brønsted —

Selon la définition de Brønsted, une base est une entité susceptible de capter ou capturer un ou plusieurs protons.

25.3.1 Constante d'acidité

Considérons le couple acido-basique HA/A^- . HA est un acide faible et A^- est sa base faible conjuguée. Ce couple réagit avec l'eau selon la réaction :



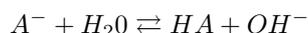
Par application de la relation de Guldberg et Waage, on définit la constante de réaction :

$$K(T) = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = K_a$$

Cette constante de réaction est appelé constante d'acidité, notée K_a qui dépend uniquement de la température T : $K_a = K_a(T)$.

25.3.2 Constante de basicité

En utilisant le caractère amphotère (ampholyte)¹ de l'eau, on définit la constante de basicité comme la constante de la réaction suivante :



On la note $K_b(T)$:

$$K_b(T) = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

25.3.3 Produit ionique de l'eau

En considérant que l'eau est un composé amphotère, on définit le produit ionique de l'eau comme la constante de réaction de la réaction suivante :



Cette réaction est également appelée autoprotolyse de l'eau et la constante de réaction associée à celle-ci est notée $K_e(T)$: elle vaut $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

$$K_e(T) = [H_3O^+][OH^-]$$

1. Entité chimique qui peut être, selon les cas, une base ou un acide

25.3.4 Relations entre K_a et K_b ou pK_a et pK_b

On a, entre ces constantes, la relation suivante :

$$K_a = \frac{K_e}{K_b}$$

ou encore :

$$K_a K_b = K_e$$



— Propriété —

En notant $pX = -\log(X)$, avec X une grandeur sans dimension, on obtient alors une seconde relation :

$$pK_a + pK_b = pK_e$$

25.3.5 Diagramme de prédominance

Pour tracer un diagramme de prédominance, on isole $[H_3O^+]$ de la constante d'acidité K_a . Puis on passe à $pH = p([H_3O^+]) = -\log[H_3O^+]$. On obtient alors :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

On obtient donc la frontière entre les deux domaines de prédominance : $pH = pK_a$. On détermine les pH de prédominance à partir de cette formule.

On voit en effet que si $[A^-] > [HA]$, alors $pH > pK_a$.

On dit qu'une entité est majoritaire si elle est au moins 10 fois plus concentrée que son entité conjuguée. On a alors $pH > pK_a + 1$ pour $[A^-] > 10[HA]$ et dans ce domaine, la base A^- est prédominante devant l'acide AH .

Inversement, pour $pH < pK_a - 1$, l'acide AH est prédominant devant la base A^- .

En conclusion, on peut dire que :

- Si $[A^-] > [HA]$, alors $pH > pK_a$.
- Si $[A^-] < [HA]$, alors $pH < pK_a$.

D'où le diagramme de prédominance suivant :

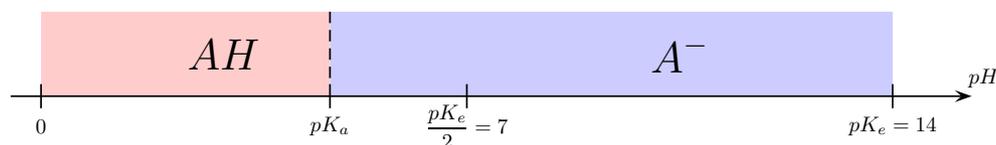


FIGURE 25.1 – Diagramme de prédominance acido-basique

25.3.6 Force d'un acide ou d'une base - Nivellement par l'eau

Plus le pK_a d'un couple est faible, plus l'acide faible est fort et donc plus il réagit totalement dans l'eau. De même, plus le pK_a d'un couple est élevé, plus la base faible est forte.

Les acides les plus forts ne sont pas observables dans l'eau, on dit que ces acides sont nivelés par l'eau car ils ne sont pas plus forts (dans l'eau) que l'espèce H_3O^+ .

De même, les bases les plus fortes ne sont pas observables car elles sont nivelées par la base OH^- .

25.4 Réactions de complexation

On peut modéliser les réactions de complexation par une réaction du type :



avec :

- M : Un cation métallique (par exemple Fe^{3+})
- L : Un ligand (une molécule avec un atome possédant un doublet non liant, par exemple un anion)
- ML_n : L'ion complexe

25.4.1 Constante de formation et de dissociation d'un ion complexe

On appelle constante de formation d'un ion complexe, notée K_f , la constante de la réaction de complexation donnée par la relation de Guldberg et Waage :

$$K_f = \frac{a_{(ML_n)}}{a_{(M)} a_{(L)}^n}$$

La constante de dissociation d'un ion complexe, notée K_d , est la constante de la réaction de dissociation donnée par la relation de Guldberg et Waage :

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

Quand on procède à la création d'un ion complexe en de multiples étapes, on remarque que la constante de réaction finale est égale au produit des constantes des réactions intermédiaires.

25.4.2 Diagramme de prédominance

Pour tracer un diagramme de prédominance, on isole $[L]$ de la constante de formation K_f . On exprime ensuite $pL = -\log[L]$. On obtient une formule de la forme :

$$n pL = -n \log[L] = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML_n]}$$



— Remarque —

On peut aussi définir des constantes de dissociations successives par :

$$K_{d_n} = \frac{[ML_{n-1}^+][L]}{[ML_n^+]}$$

Ainsi, on peut exprimer :

$$[L] = K_{d_n} \frac{[ML_n^+]}{[ML_{n-1}^+]}$$

On en déduit :

$$pL = pK_{d_n} + \log \frac{[ML_{n-1}^+]}{[ML_n^+]}$$

À partir de ces constantes, on peut définir un diagramme de prédominance, avec les constantes successives $K_{d_1}, K_{d_2}, \dots, K_{d_n}$:

- Si $[ML_{n-1}^+] > [ML_n^+]$, alors $pL > pK_{d_n}$
- Si $[ML_{n-1}^+] < [ML_n^+]$, alors $pL < pK_{d_n}$



Le diagramme de prédominance peut se représenter de la façon suivante :

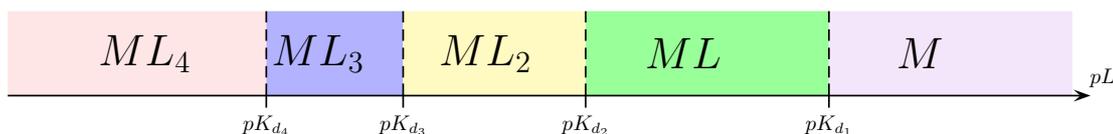


FIGURE 25.2 – Diagramme de prédominance des complexes

25.5 Réactions de précipitation

25.5.1 Généralités



— Réaction de précipitation —

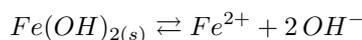
Les réactions de précipitation sont des cas particuliers de réactions de complexation dans lesquelles le produit de la réaction est électriquement neutre, c'est donc un précipité (solide).

La réaction de précipitation est caractérisée par une constante de dissolution appelée produit de solubilité du soluté, notée K_s , à l'équilibre chimique (donc quand la solution est saturée).

Par application de la relation de Guldberg et Waage :

$$K_s = [M] [L]^n$$

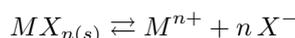
Ainsi, dans l'exemple suivant :



On définit la constante de dissolution, notée K_s , par :

$$K_s = [Fe^{2+}] [OH^-]^2$$

Dans le cas particulier où l'anion porte une seule charge négative, on peut prendre la réaction de dissolution du précipité $MX_{n(s)}$:



- Si le quotient de réaction $Q_R = [M^{n+}] [X^-]^n$ est inférieur au produit de solubilité K_s ($K_s = Q_{\text{éq}} = [M^{n+}]_{\text{éq}} [X^-]_{\text{éq}}^n$), alors la solution reste limpide et le précipité (solide) n'existe pas.
- Si le quotient de réaction $Q_R = [M^{n+}] [X^-]^n$ est égal au produit de solubilité K_s ($K_s = Q_{\text{éq}} = [M^{n+}]_{\text{éq}} [X^-]_{\text{éq}}^n$), alors le précipité (solide) existe (Si Q_R est supérieur à K_s , il y a alors formation du précipité jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse et que $Q_R = K_s$).
- Dans tous les cas, l'ion M^{n+} existe et on parle pour le cation de domaine de prédominance.

25.5.2 Diagramme d'existence

On obtient une équation de la forme :

$$n pL = pK_s + \log [M^{n+}]$$

On travaille à partir de cette équation pour obtenir le diagramme d'existence du précipité.

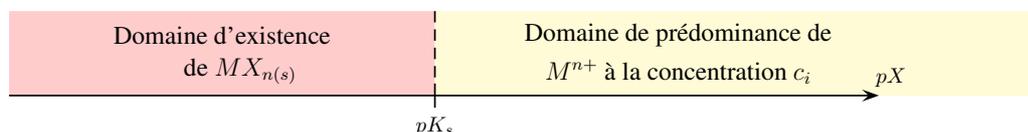


FIGURE 25.3 – Diagramme de prédominance des précipités

