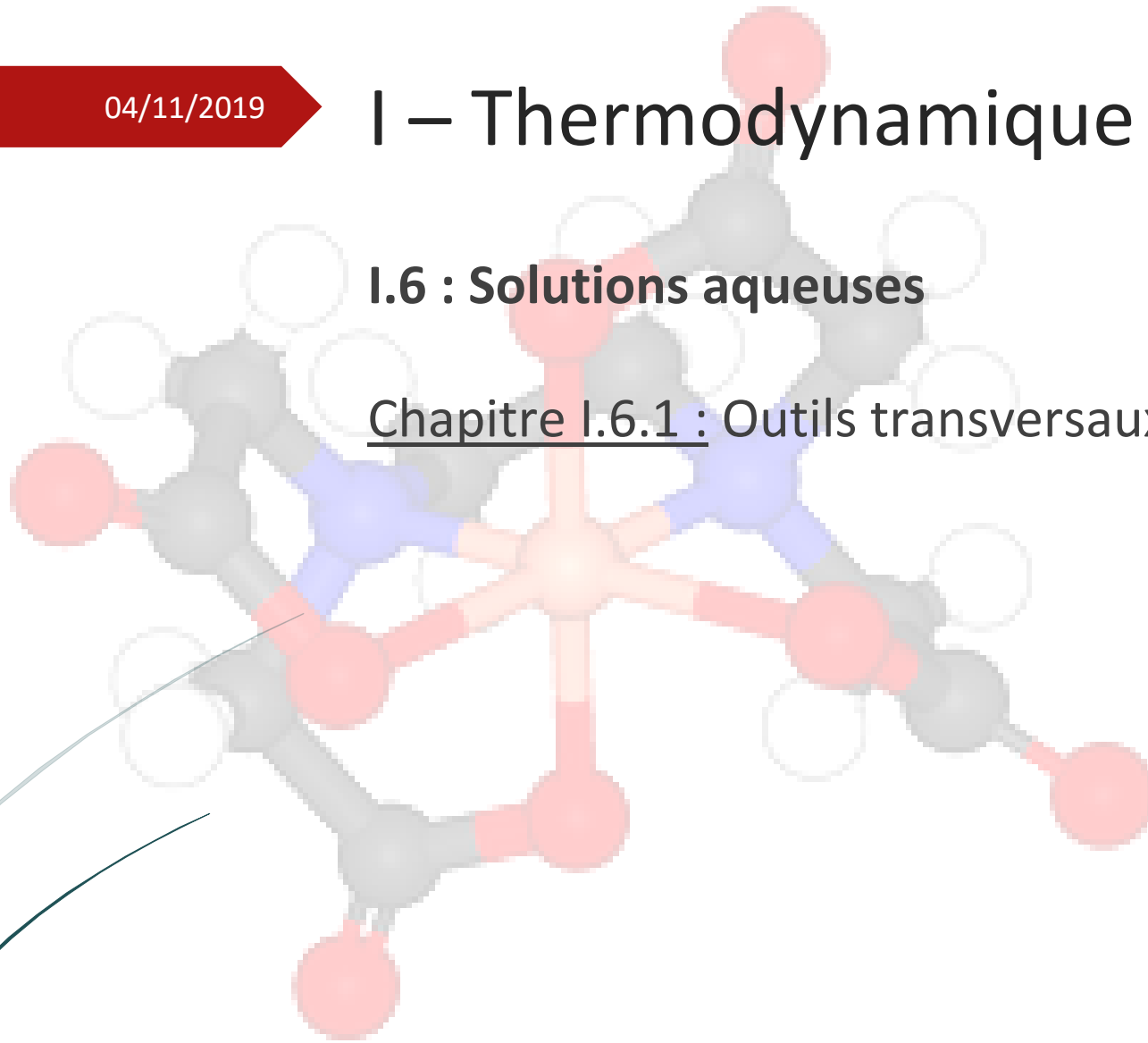


04/11/2019

I – Thermodynamique

I.6 : Solutions aqueuses

Chapitre I.6.1 : Outils transversaux



Problématique

1BCPST : Introduction aux solutions aqueuses

- ➔ Détermination de composition finale (ξ_{\max} ou ξ_{eq})
- ➔ Etude des réactions acido-basiques
 - Couples, constante d'acidité
 - Calcul de pH
 - Application aux titrages
- ➔ Introduction à l'oxydo-réduction

2BCPST : Compléments

- ➔ Nouveaux types de réaction : complexation et précipitation
- ➔ Effets combinés de plusieurs types de réactions

Plan du cours

1 – Types de réactions en solutions aqueuses

- Rappels 1BCPST
- Nouveautés 2BCPST : Complexes et Précipités

2 – Outil 1 : Constante d'équilibre caractéristiques

- Définitions
- Application au calcul de constantes

3 – Outil 2 : Diagrammes de prédominance/existence

- Définitions
- Méthode
- Etude de cas

1. Types de réaction en solutions aqueuses


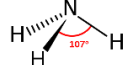

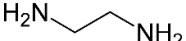
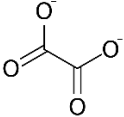
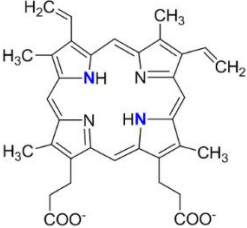
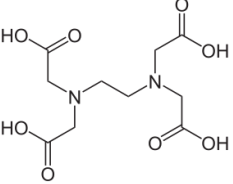
1.1. Rappels 1BCPST

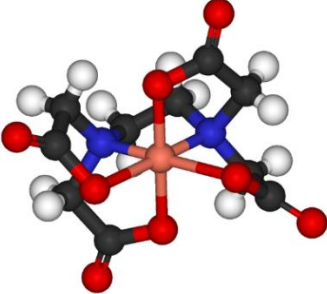
- **Généralité : Format d'écriture d'un couple (sauf redox)**
- **Echange de proton :**
 - Couple acido-basique donneur /accepteur
 - Réaction acido-basique
- **Echange d'électrons :**
 - Définitions : Oxydation / Réduction
 - Couple d'oxydo-réduction
 - Réaction d'oxydo-réduction

1.2. Nouveautés 2BCPST

a. Complexes :

- **Définition d'un complexe :**
 - Edifice chargé ou neutre
 - Élément central métallique (cation ou neutre)
 - Ligand (anion ou neutre)
- **Type de liaison : liaison covalente :**
 - Mise en commun de deux électrons
 - Apportés par le **ligand**
 - Denticité du ligand
- **Indice de coordination du complexe**

Doc 1 – Exemples de ligands				
LIGANDS		$C \equiv O$		
	Monodentate	Monodentate	Monodentate	Monodentate
				
	Bidentate	Bidentate	Tétradentate	Hexadentate

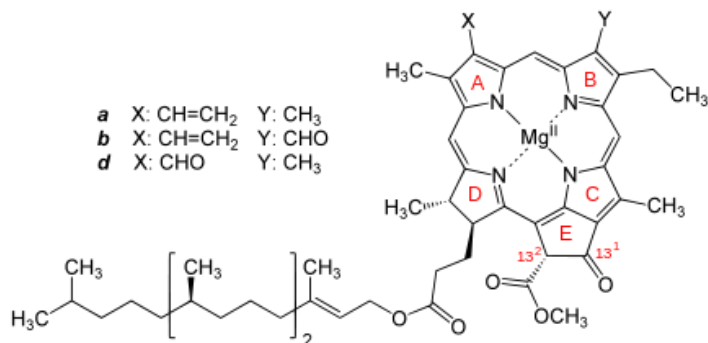
Doc 2 – Exemples de complexes				
COMPLEXES	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CO)_5]$	BH_4^-	$[Cu(en)_3]^{2+}$
	Fe ³⁺ lié à 6 ligands cyanure CN ⁻	Fe lié à 5 ligands carbonyle CO	B ³⁺ lié à 4 ligands hydrure H ⁻	Cu ²⁺ lié à 3 ligands éthylènediamine en
	Hexacyanoferrate(III)	Pentacarbonylfer	Tétrahydruroborate(III)	Triéthylènediaminecuivre(II)
<p>Complexe $[CuY]^{2-}$ formé de l'ion Cu²⁺ et du ligand EDTA noté Y⁴⁻</p>				
		<p>Ethylènediaminetétraacétatecuprate(II)</p>		

Doc 3 – Exemples de complexes dans les milieux biologiques

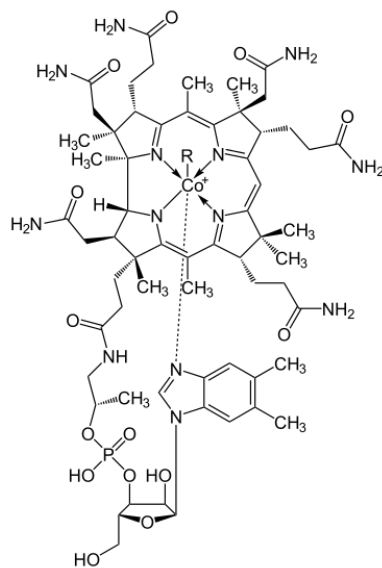
MILIEUX BIOLOGIQUES

Une chlorophylle :

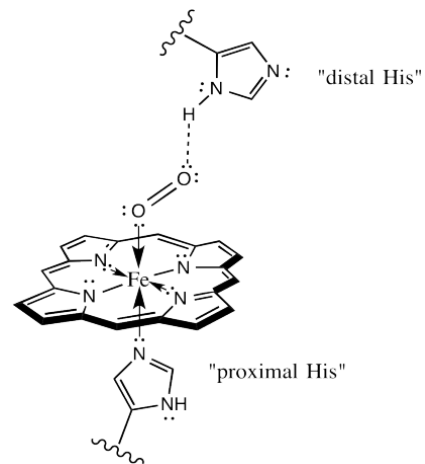
- a X: CH=CH₂ Y: CH₃
- b X: CH=CH₂ Y: CHO
- d X: CHO Y: CH₃



Vitamine B12 :



Hémoglobine fixant O₂ :



Doc 4 – Nomenclature des complexes

Écriture normalisée : $[M(L_{anionique})_a (L_{neutre})_b]^{charge} (aq)$

Nom systématique :

- **Nombre de ligands** indiqué par préfixe (*di, tri, tétra, penta, hexa*) avant chaque ligand
- **Ligands** :
 - Classés par ordre alphabétique (sans tenir compte des préfixes multiplicatifs)
 - Ligands anioniques : terminaison en « -o »
 - Ligands neutres : nom de la molécule sauf pour eau et ammoniac (voir tableau)
- **Élément métallique** : suivi éventuellement du suffixe « -ate » si le complexe est chargé négativement, puis du nombre d'oxydation de l'élément central en chiffres romains

Ligand	Nom	Ligand	Nom
H_2O	aqua	HO^-	hydroxo
NH_3	ammine	CN^-	cyano
F^-, Cl^-, Br^-, I^-	fluoro, chloro, bromo, iodo	SCN^-	thiocyanato
NH_2^-	amido	CO	carbonyl

b. Précipités :

- **Définition d'un sel ionique :**
 - Edifice solide et neutre
 - Association de cations et anions
- **Nature de l'interaction assurant la cohésion du cristal**

Doc 5 – Exemples de sels ioniques

NaCl	<i>Chlorure d'argent</i>	(formé de cations argent Ag^+ et d'anions chlorure Cl^-)
Ag_2CrO_4	<i>Chromate d'argent</i>	(formé de cations argent Ag^+ et d'anions chromate CrO_4^{2-})
PbI_2	<i>Iodure de plomb(II)</i>	(formé de cations plomb Pb^{2+} et d'anions iodure I^-)
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	<i>Phosphate de baryum(II)</i>	(formé de cations baryum Ba^{2+} et d'anions phosphate PO_4^{3-})

Exemples d'intérêt biologique ou géologique :

- Carbonate de calcium CaCO_3 (parfois improprement appelé calcaire)
- Les minerais : sulfure de zinc (ZnS), Oxydes de fer (Fe_xO_y : FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ..)
- Roches : quartz, ...

Règles de nomenclature des sels ioniques :

- **Formule chimique normalisée** : $(\text{Cation})_a (\text{Anion})_b(s)$
- **Nom** : *Anion* puis *cation* (éventuellement avec NO en chiffres romains) séparés par « de »

2. Outil 1 : Constantes d'équilibre caractéristiques

- **Idée directrice :**
 - Tabulation de certaines constantes d'équilibre
 - « Vecteurs propres » → obtenir toutes les autres constantes

2.1. Définitions

- **Opérateur « potentiel p »**
 - Définition
 - Exemples
 - Utilité

• **Constantes tabulées :**

○ **Equilibres acido-basiques :**

- Constante d'acidité K_A
- Produit ionique de l'eau K_e

○ **Equilibres de complexation :**

- Cte de formation globale du complexe ML_n : β_n
- Cte de formation successive du complexe ML_i : K_{fi}
- Cte de dissociation successive du complexe ML_i : K_{di}
- Relations entre les constantes

○ **Equilibres de précipitation :**

- Produit de solubilité, K_s

2.2. Application au calcul de constantes

Calcul de constante 1	$NH_3(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$
Données	<ul style="list-style-type: none"> • $pK_A(NH_4^+(aq)/NH_3(aq)) = 9,2$ • $pK_A(CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-(aq)) = 4,8$

Calcul de constante 2	$[Ag(NH_3)]^+(aq) + NH_3(aq) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$
Données	<ul style="list-style-type: none"> • $\log \beta_1 = 3,4$ • $\log \beta_2 = 7,2$

Calcul de constante 3	$AgCH_3COO(s) + H^+(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + CH_3COOH(aq)$
Données	<ul style="list-style-type: none"> • $pK_s(AgCH_3COO) = 2,6$ • $pK_A(CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-(aq)) = 4,8$

Calcul de constante 4	$Ca^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) + NH_3(aq) \rightarrow [CaY]^{2-}(aq) + NH_4^+(aq)$
Données	<ul style="list-style-type: none"> • $\log \beta = 10,6$ • $pK_A(NH_4^+(aq)/NH_3(aq)) = 9,2$ • $pK_{A4}(HY^{3-}(aq)/Y^{4-}(aq)) = 10,3$

3. Outil 2 : Diagrammes de prédominance/existence

3.1. Définitions

- ***Pour des phases condensées pures :***
 - Domaine d'existence
- ***Pour des solutés aqueux :***
 - Domaine de prédominance
 - Domaine d'ultra-majorité
- ***Remarque :***
 - Un soluté existe-t-il hors de son domaine de prédominance ?
 - Un solide existe-t-il hors de son domaine d'existence ?

3.2. Méthode : construire un diag. de stabilité

Doc 6 – Méthode de construction de diagramme de prédominance ou existence

- **But :** Rechercher la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces C_1 et C_2 .
- **Méthode :**
 - Ecrire une équation de réaction permettant la transformation de C_1 en C_2 .
 - Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K° à partir des constantes tabulées (K_A , β , K_{di} , K_s).
 - Ecrire la relation de Guldberg-Waage.
 - Identifier la particule échangée X.
 - Utiliser la convention de frontière pour obtenir la valeur de $pX_{\text{frontière}}$.
 - Placer les espèces C_1 et C_2 de part et d'autre de la frontière.

3.3. Exemples d'application

Diagramme 1	Diagramme de prédominance entre $\text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{NH}_4^+(\text{aq})$
Donnée	<ul style="list-style-type: none"> $pK_A(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2$

Diagramme 2	Diagramme de prédominance des complexes successifs cobalt(II)-ammoniac	
Données	<ul style="list-style-type: none"> $pK_{d1} = 2,3$ $pK_{d2} = 3,0$ 	<ul style="list-style-type: none"> $pK_{d3} = 3,7$ $pK_{d4} = 4,3$

Comparaison avec diagramme de répartition des espèces :

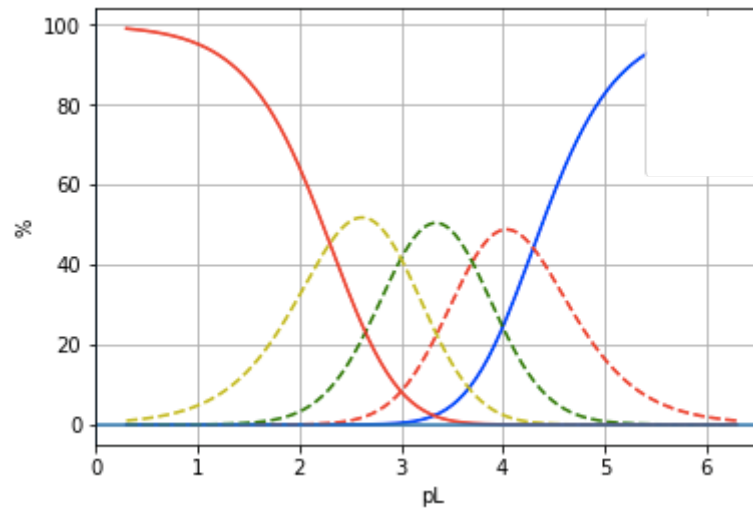


Diagramme 3	Diagramme de prédominance des complexes successifs argent(I)-ammoniac
Données	<ul style="list-style-type: none"> • $\log \beta_1 = 3,4$ • $\log \beta_2 = 7,2$
<u>Comparaison avec diagramme de répartition des espèces :</u>	

Diagramme 4	Diagramme d'existence du chlorure d'argent pour l'introduction d'ions Ag^+ dans une solution contenant des ions chlorure Cl^- à la concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
Donnée	<ul style="list-style-type: none"> • $pK_s(AgCl) = 9,8$