

1 – Outils d'étude des solutions aqueuses

1 – Types de réactions en solutions aqueuses


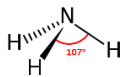
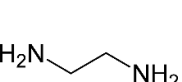
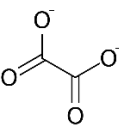
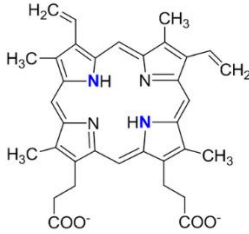
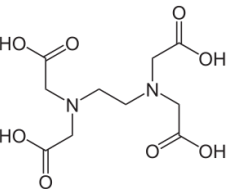
1.1. Types abordés dans le programme de 1BCPST

- Qu'est-ce qu'un couple acido-basique ? une réaction acido-basique ?
- Qu'est-ce qu'un couple d'oxydo-réduction ? une réaction d'oxydo-réduction ?

1.2. Nouveautés du programme de 2BCPST

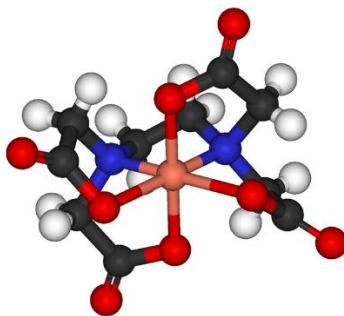
a) Complexation :

- Définir la notion de complexe.
- Préciser la nature de l'interaction assurant la cohésion de l'édifice.
- Caractéristiques du ligand :
 - En termes de structure électronique, que doit posséder un ligand ?
 - Définir la denticité d'un ligand.
- Définir l'indice de coordination du complexe.

| Doc 1 – Exemples de ligands | | | | |
|-----------------------------|---|---|--|---|
| LIGANDS |  | $C \equiv O$ |  | $:\ddot{Cl}:^-$ |
| | <i>Monodentate</i> | <i>Monodentate</i> | <i>Monodentate</i> | <i>Monodentate</i> |
| |  |  |  |  |
| | <i>Bidentate</i> | <i>Bidentate</i> | <i>Tétradentate</i> | <i>Hexadentate</i> |

| 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 |
| | <i>Hexacyanoferrate(III)</i> | <i>Pentacarbonylefer</i> | <i>Tétrahydruroborate(III)</i> | <i>Triéthylènediaminecuivre(II)</i> |

Complexe $[\text{CuY}]^{2-}$ formé de l'ion Cu^{2+} et du ligand EDTA noté Y^{4-}

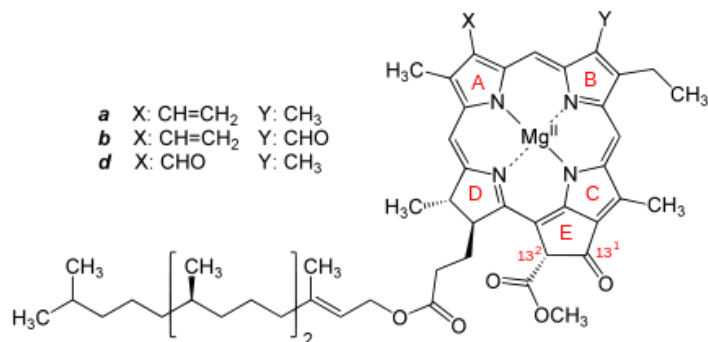


Ethylènediaminetétraacétatecuprate(II)

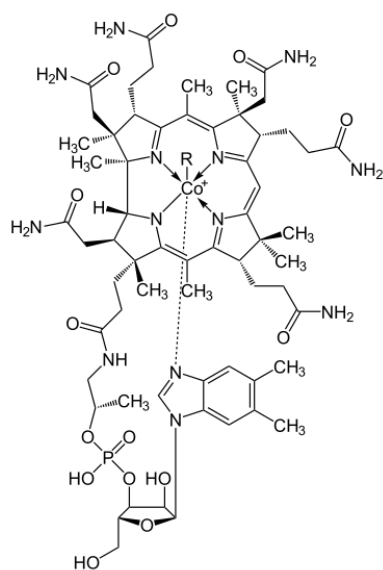
Doc 3 – Exemples de complexes dans les milieux biologiques

MILIEUX BIOLOGIQUES

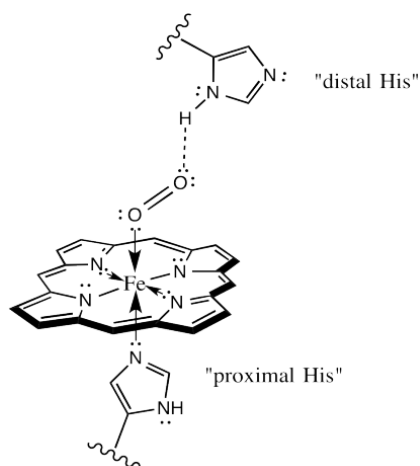
Une chlorophylle :



Vitamine B12 :



Hémoglobine fixant O_2 :



Doc 4 – Nomenclature des complexes

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

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) Précipitation :

- Définir la notion de sel.
- Préciser la nature de l'interaction assurant la cohésion de l'édifice. En quoi différent un complexe et un précipité ?

Doc 5 – Exemples de sels ioniques

| | | |
|----------------|-------------------------|--|
| NaCl | Chlorure d'argent | (formé de cations argent Ag^+ et d'anions chlorure Cl^-) |
| Ag_2CrO_4 | Chromate d'argent | (formé de cations argent Ag^+ et d'anions chromate CrO_4^{2-}) |
| PbI_2 | Iodure de plomb(II) | (formé de cations plomb Pb^{2+} et d'anions iodure I^-) |
| $Ba_3(PO_4)_2$ | Phosphate de baryum(II) | (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 : $FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, \dots$)
- Roches : quartz, ...

Règles de nomenclature des sels ioniques :

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

2 – Outil 1 : Constantes d'équilibre caractéristiques

2.1. Définitions

- Rappeler la définition de l'opérateur « potentiel p » et son intérêt en chimie des solutions.
- Associer à chaque constante d'équilibre : un nom, une définition, une équation de réaction :
 - Produit ionique de l'eau, K_e ,
 - Constante d'acidité, K_A ,
 - Constante de formation globale β_n du complexe, ML_n ,
 - Constante de dissociation successive K_{di} du complexe, ML_i ,
 - Produit de solubilité du sel ionique $A_p B_q$, K_s .

2.2. Application au calcul de constantes d'équilibre

| | |
|------------------------------|---|
| 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. Définition

- Définir les expressions :
 - Domaine d'existence
 - Domaine de prédominance
 - Domaine de majorité
- Un soluté existe-t-il en dehors de son domaine de prédominance ? Et pour un solide ?

3.2. Méthode générale de construction (hors oxydo-réduction)

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

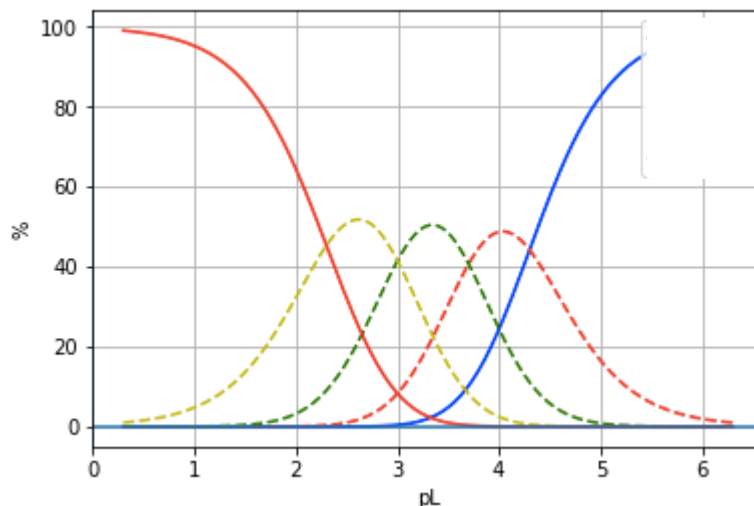
- **Cadre de l'étude** : Recherche de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces C_1 et C_2 .
- **Trouver** :
 - Ecrire une équation de réaction permettant la transformation de C_1 en C_2 .
 - Calculer sa constante d'équilibre K° à partir des constantes d'équilibre tabulées (K_A , β , K_{di} , K_s).
 - Ecrire la relation de Guldberg-Waage.
 - Identifier la particule échangée X et utiliser la convention de frontière pour obtenir la valeur de $pX_{frontière}$.
 - 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"> $pK_A(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2$ |

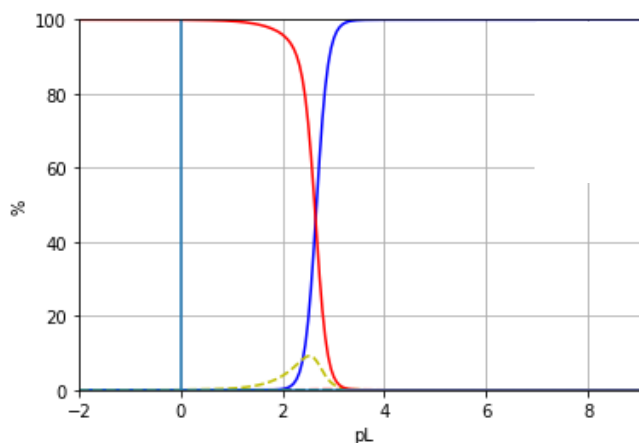
| | | |
|--------------------|--|--|
| Diagramme 2 | Diagramme de prédominance des complexes successifs cobalt(II)-ammoniac | |
| Données | <ul style="list-style-type: none"> $pK_{d1} = 4,3$ $pK_{d2} = 3,7$ | <ul style="list-style-type: none"> $pK_{d3} = 3,0$ $pK_{d4} = 2,3$ |

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"> $\log \beta_1 = 3,4$ $\log \beta_2 = 7,2$ |

Comparaison avec diagramme de répartition des espèces :



| | |
|--------------------|--|
| 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"> $pK_S(\text{AgCl}) = 9,8$ |