

UNIVERSITE MOHAMMED V - AGDAL

FACULTE DES SCIENCES

RABAT

**FILIÈRE SMPC, S2,
CHIMIE GÉNÉRALE II,
RÉACTION CHIMIQUE**

A. ZRINEH & A. EL YAHYAOU

CHAPITRE I : REACTIONS ACIDE-BASE EN **SOLUTIONS AQUEUSES**

I – COUPLES ACIDE-BASE

1- Evolution des notions d'acide et de base

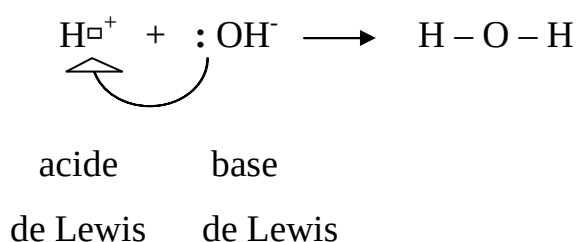
a) Théorie d'Arrhénius

Définition : un acide (base) est un corps qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions H^+ (OH^-).



b) Théorie de Lewis

Définition : Un acide (base) est un composé chimique qui présente une lacune et accepteur d'électrons (doublet électronique disponible : donneur d'électrons).

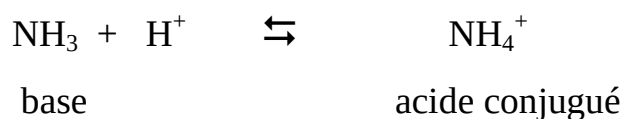
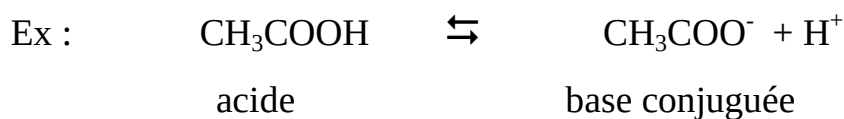


c) Théorie de Bronsted

Remarque : cette théorie est très importante pour le calcul des pH et elle est valable pour tous les solvants.

2 – Acides et bases selon Bronsted

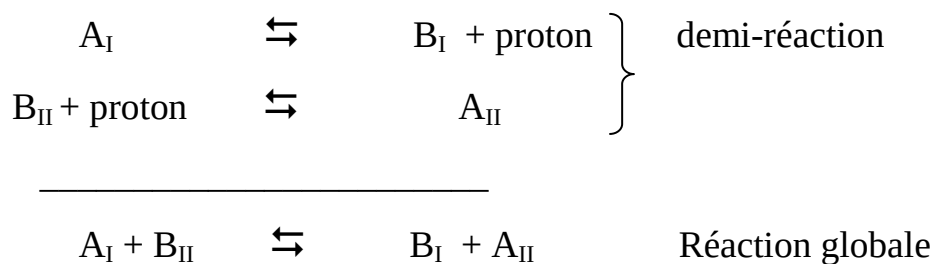
Définition : Un acide (base) est un composé capable de céder (capter) un proton H^+ .



$(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)$ et $(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)$ sont deux couples acide-base.

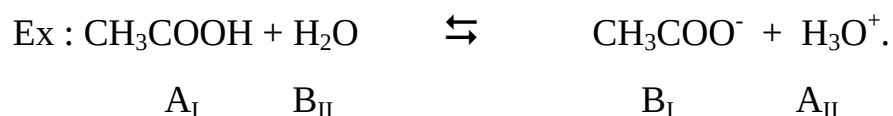
a) Réaction acide - base

Les protons (H^+) n'existent pas à l'état libre. Pour qu'un acide puisse céder des protons, il faut en sa présence une base susceptible de les fixer.



b) Caractère ampholyte de l'eau

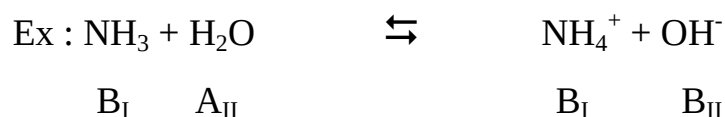
- Comportement basique de H₂O



Les couples acide-base sont :



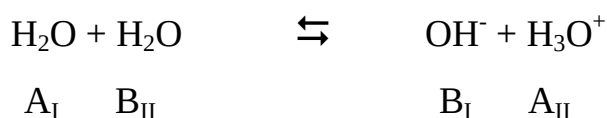
- Comportement acide de H₂O



Les couples acide-base sont : NH₄⁺/NH₃ et H₂O/OH⁻

L'eau peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base, elle présente donc un caractère ampholyte (deux rôles).

Puisque l'eau est ampholyte, on peut envisager la réaction entre deux molécules H₂O.



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne :

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$$K_{eq,298} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (conductimétrie)}$$

Ces deux relations permettent de définir et calculer le produit ionique K_e de l'eau par :

$$K_e = K_{eq} [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

$$[H_2O] = 1000/18 = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ litre de } H_2O \text{ pèse } 1000 \text{ g} \rightarrow (1000/18) \text{ mol}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

à 25°C ou 298 °K

$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

K_e : produit ionique de l'eau

c) Concentration en ions H_3O^+ , notion de pH.

Dans l'étude quantitative des ions acide H_3O^+ et basique OH^- , l'eau est choisie comme référence. On parle d'électroneutralité ($[H_3O^+] = [OH^-]$).

$$\left. \begin{array}{l} \text{- életroneutralité} \rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] \\ K_e = [H_3O^+][OH^-] \\ = 10^{-14} \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} [H_3O^+] = [OH^-] \\ = 10^{-7} \text{ mol/L} \end{array}$$

Le milieu est dit neutre.

On définit le pH par : $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 7 \rightarrow$ milieu neutre

- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} < 7 \rightarrow$ milieu acide

- $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} > 7 \rightarrow$ milieu basique

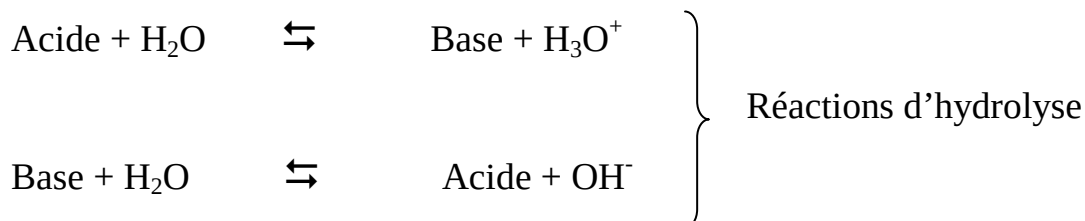
On définit aussi le pOH par : $\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$, sachant que $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

On peut écrire : $-\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] - \log_{10} [\text{OH}^-] = -\log_{10} 10^{-14}$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

d) Force des acides et des bases en solution aqueuse.

1- Hydrolyse



Toutes les réactions acide-base dans l'eau se font en fonction de leurs forces par rapport aux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ qui constituent les limites de mesure de pH (0-14) (voir plus loin).

2- Force d'un acide

Soit la réaction : $\text{Acide} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}] [\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K_a = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{Base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]}$$

K_a : constante d'acidité

$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$

L'acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est plus forte (son p K_a plus faible) et inversement.

Exemples :

$$\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2 < \text{p}K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,4$$

l'acide HF est plus fort que l'acide HCN

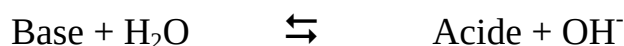
Tous les acides qui ont des $\text{p}K_a$ finis sont plus faibles que l'acide H_3O^+ .

Certains acides sont plus forts que H_3O^+ (HCl, HNO_3 , HClO_4 ...), ils sont totalement dissociés dans l'eau.



3) Force d'une base

Soit la réaction :



$$K_b = \frac{[\text{Acide}][\text{OH}^-]}{[\text{Base}]} = \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

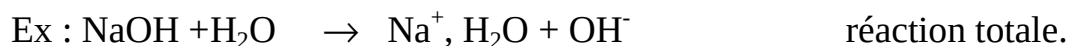
$$K_e = K_a \cdot K_b \quad \text{p}K_e = 14 = \text{p}K_a + \text{p}K_b$$

Pour tout couple acide – base A/B on a :

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

Une base est d'autant plus forte que son pK_b est plus faible (K_b forte) et que le pK_a de son acide conjugué est plus fort (K_a faible).

Dans le cas des bases plus fortes que OH⁻ (NaOH, KOH,...), la réaction dans l'eau est totale.



4) Echelle des pK_a

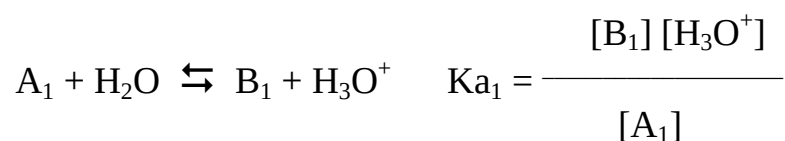
On peut classer les couples acide-base selon les valeurs de leurs pK_a par rapport à celles des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ de l'eau et établir l'échelle suivante :

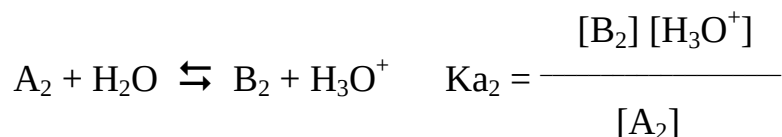
		PK _a	pK _b	NaOH, KOH	
	H ₂ O	14	0	OH ⁻	
	Acides			Bases conjuguées	
	HCO ₃ ⁻	10,2	3,8	CO ₃ ²⁻	
acidité	HCN	9,4	4,6	CN ⁻	basicité
croissante	NH ₄ ⁺	9,2	4,8	NH ₃	croissante
	H ₂ S	7,2	6,8	HS ⁻	
	CH ₃ COOH	4,8	9,2	CH ₃ COO ⁻	
	H ₃ PO ₄	2	12	H ₂ PO ₄ ⁻	
	H ₃ O ⁺	0	14	H ₂ O	
	HCl, HNO ₃ , HClO ₄ →				

- Application à la prévision des réactions :

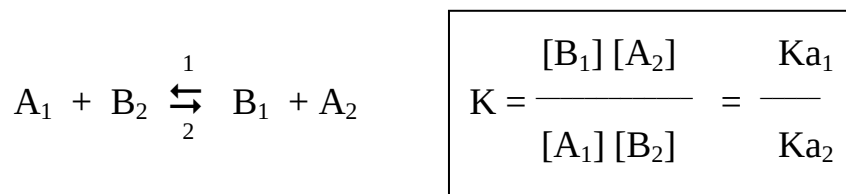
Considérons deux couples acide-base

A₁/B₁ et A₂/B₂





Soit la réaction globale :



$$\boxed{pK = pK_{a1} - pK_{a2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{K = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}}$$

* si : $pK_{a1} < pK_{a2} \Leftrightarrow A_1$ plus fort que A_2 et B_2 plus forte que B_1 , la réaction globale se fait dans le sens (1)

$$pK < 0 \rightarrow K > 1$$

*si : $pK_{a1} > pK_{a2} \Leftrightarrow A_1$ plus faible que A_2 et B_2 plus faible que B_1 La réaction globale se fait dans le sens (2)

$$pK > 0 \rightarrow K < 1$$

e) Effet nivelant ou différenciant d'un solvant

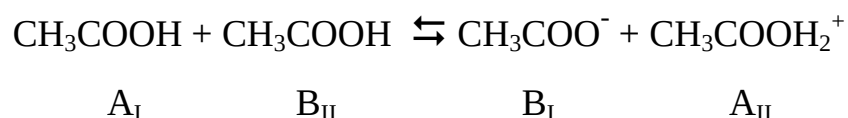
Dans l'eau, les acides plus forts que H_3O^+ et les bases plus fortes que OH^- sont totalement dissociés et ne peuvent pas être classés. Dans ce cas l'eau est dite solvant nivelant.

Pou pouvoir classer ces composés il faut choisir :

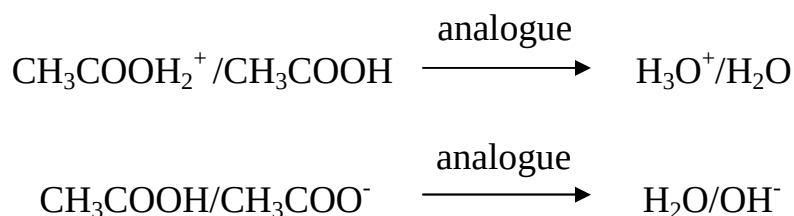
- pour les acides forts, un solvant plus acide (moins basique) que l'eau permet de freiner la réaction et la rendre équilibrée.

Ex : CH_3COOH est plus acide (moins basique) que l'eau.

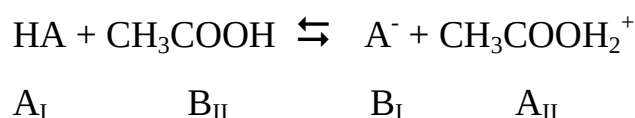
Si on le choisit comme solvant, on pourra envisager comme pour l'eau, la réaction d'auto-ionisation suivante :



et les couples acide-base analogues à ceux de l'eau seront :



La dissociation d'un acide HA (fort dans l'eau) se fait dans l'acide acétique par exemple selon l'équilibre :



$$\text{Avec } K'_\text{A} = \frac{[\text{A}^-][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]}{[\text{HA}]} \quad (\text{valeur finie})$$

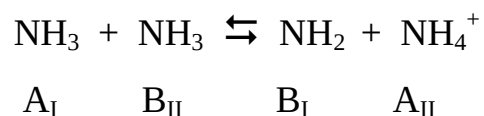
La détermination des K'_A des différents acides (forts dans l'eau) permet de les classer dans l'acide acétique.

Ex : $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$

Dans ce cas l'acide acétique est dit solvant différenciant.

- Pour les bases fortes un solvant plus basique (moins acide) que l'eau permet d'établir des équilibres.

Ex: NH_3 (plus basique que H_2O)

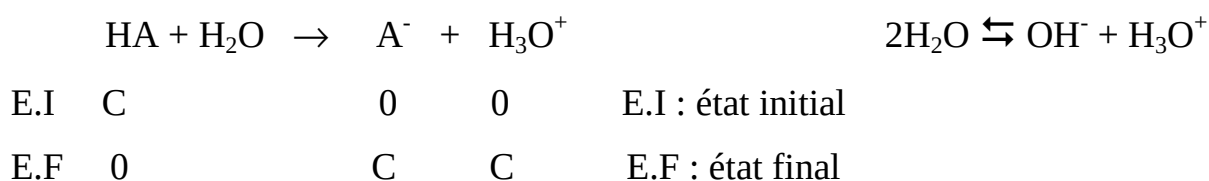


est considéré comme solvant différenciant pour les bases (fortes dans l'eau).

II- RELATIONS QUANTITATIVES , pH DES SOLUTIONS D'ACIDES, DE BASES ET DE SELS :

1- pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) fort (e) :

a- Cas d'un acide fort



Pour déterminer le pH ($[\text{H}_3\text{O}^+]$), il faut systématiquement reproduire des données telles que :

- Inventaire des espèces présentes (E.P.) : A^- , H_3O^+ , OH^- .
- Produit ionique de l'eau (P.I.) : (1) $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- Conservation de masse (C.M.) : (2) $[\text{A}^-] = C$
- Electroneutralité (E.N.) : (3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

(1) et (2) dans (3) $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C + K_e/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{I})$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

- Résolution :

1-
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

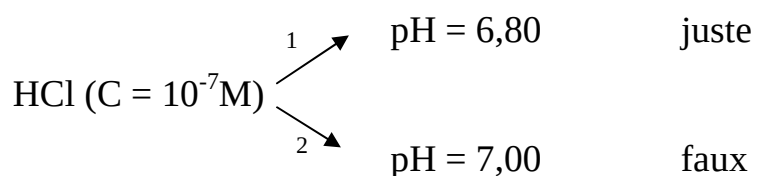
2- Approximations

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] > 3.10^{-7}\text{M}, \text{pH} < 6,5) \quad \text{Si} \quad C > 3.10^{-7}\text{M}$$

(I) devient $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-] = C$

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

Application :



b- Cas d'une base forte



$$\left. \begin{array}{l} (1) K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \\ (2) [\text{BH}^+] = C \\ (3) [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \end{array} \right\} \quad [\text{OH}^-] = C + K_e/[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]^2 - C [\text{OH}^-] - K_e = 0$$

α - Résolution

$$1- [\text{OH}^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_e}{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}$$

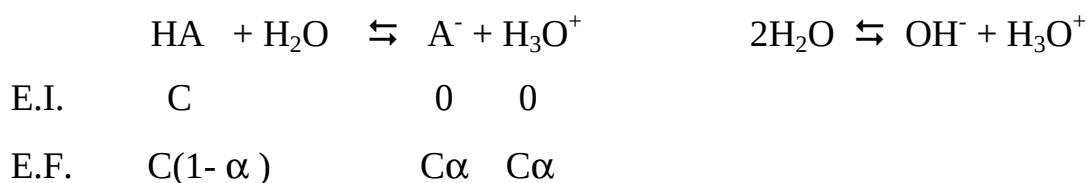
β - Approximations

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \quad ([\text{OH}^-] > 3.10^{-7} \text{ c'est à dire } \text{pH} > 7,5) \text{ si } C > 3.10^{-7} \text{M}$$

$$(II) \rightarrow [\text{OH}^-] \approx C \rightarrow \text{pOH} = -\log C \quad \text{pH} = 14 + \log C$$

2- pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) faible.

a- Acide faible



E.P : $\text{HA}, \text{A}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-.$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \rightarrow [\text{A}^-] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

$$\text{C.M. : } [\text{A}^-] + [\text{HA}] = C \rightarrow [\text{HA}] = C - [\text{A}^-] \quad (2)$$

$$\text{P.I : } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3)$$

$$\text{E.N. : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$(2) \text{ dans } (1) \rightarrow [A^-] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]} \quad (1')$$

$$(1') \text{ et } (3) \text{ dans } (4) \rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]} + \frac{Ke}{[H_3O^+]}} \quad (III)$$

$$[H_3O^+]^3 + Ka [H_3O^+]^2 - (KaC + Ke)[H_3O^+] - KaKe = 0$$

α - Résolution : généralement difficile

β - Approximations :

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]}$$

$$\text{On obtient alors : } [H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - KaC = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC}}{2}$$

$$- [OH^-] \ll [H_3O^+] \quad \text{et} \quad [A^-] \ll [HA] \quad (\alpha \leq 0,05)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow (4) \text{ devient} \\ [H_3O^+] \approx [A^-] \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \downarrow (2) \text{ devient} \\ [HA] \approx C \end{array}$$

$$(1) \text{ devient} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{KaC}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+]^2 = KaC$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c$$

Dans le cas où $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, on peut également résoudre le problème en fonction de α ou I .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC}}{2} = C\alpha \quad (a)$$

$$\alpha = \frac{-I + \sqrt{I^2 + 4I}}{2} \quad (\alpha) = f(I), \quad I = \frac{K_a}{C} \quad (4)$$

$$* I \leq 0,1 \quad \text{ou} \quad \alpha \leq 0,27$$

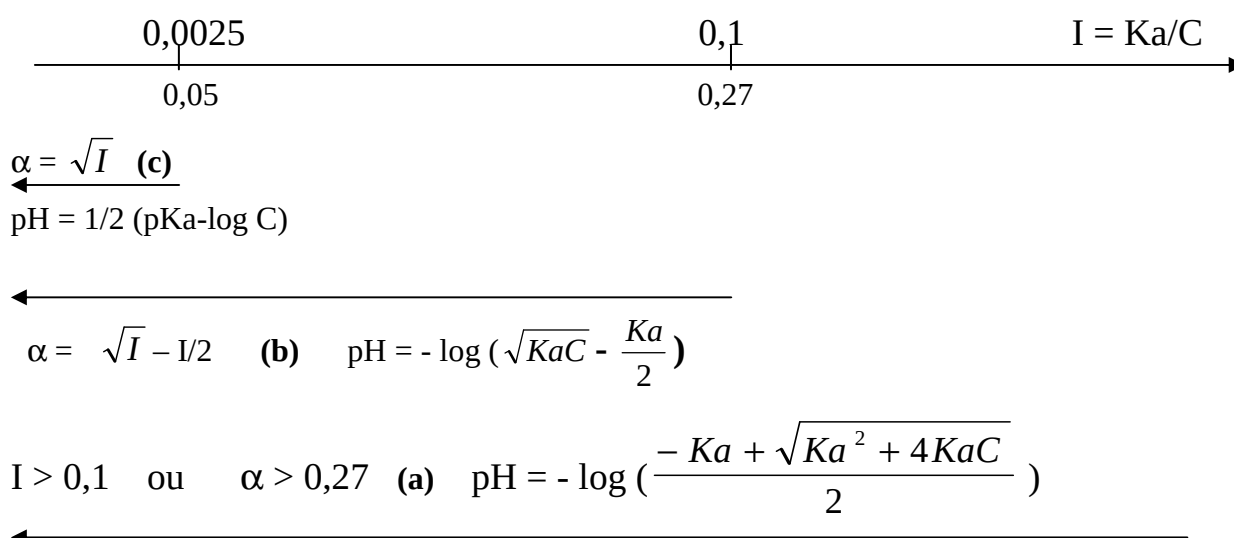
$$I^2 \ll 4I \Rightarrow I^2 + 4I \approx 4I \Rightarrow \alpha \approx \sqrt{I} - I/2 \quad (b)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = \sqrt{K_aC} - \frac{K_a}{2} \rightarrow \text{pH} = -\log \left(\sqrt{K_aC} - \frac{K_a}{2} \right)$$

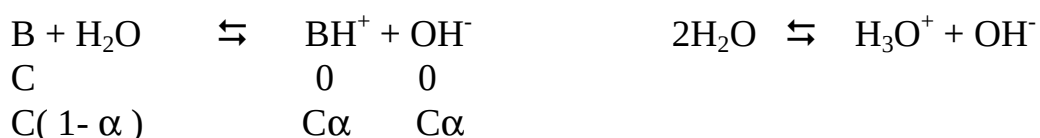
$$* I \leq 0,0025 \quad \text{ou} \quad \alpha \leq 0,05$$

$$I \ll \sqrt{I} \rightarrow (b) \text{ devient } \alpha = \sqrt{I} \quad (c)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = \sqrt{K_aC} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C$$



b- base faible



$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \quad (1) \qquad K_e = [H_3O^+][OH^-] \quad (2)$$

$$[B] + [BH^+] = C \quad (3) \qquad [OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+] \quad (4)$$

$$(1), (2) \text{ et } (3) \text{ dans } (4) \quad \rightarrow [OH^-] = \frac{C K_b}{[OH^-] + K_b} + \frac{K_e}{[OH^-]} \quad (IV)$$

On remplace $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ et K_b par K_e/K_a

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} + [H_3O^+] \quad (IV')$$

α – Résolution : $\rightarrow$ Généralement compliquée

β – Approximations

1- $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ IV' devient :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad C[H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}, \quad [H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C}}{2C}$$

2- $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ et $[BH^+] \ll [B]$ ($\alpha \leq 0,05$)

$$\begin{array}{cc} \downarrow (4) \text{ devient} & \downarrow (3) \text{ devient} \\ [OH^-] \approx [BH^+] & [B] \approx C \end{array}$$

$$(1) \text{ devient } K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \rightarrow pOH = 1/2 pK_b - 1/2 \log C$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1/2 (14 - pK_a) + 1/2 \log C = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C$$

Pour travailler en fonction de I et α , on applique les formules établies dans le cas de l'acide faible en remplaçant K_a pour K_b , $[H_3O^+]$ par $[OH^-]$ et pH par pOH.

$$[H_3O^+] \ll [OH^-] \rightarrow [OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} = C\alpha$$

$$\boxed{\alpha = \frac{-I + \sqrt{I^2 + 4I}}{2}} \quad \text{et} \quad pH = 14 + \log \left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \right)$$

$$\alpha = f(I) \text{ et } I = K_b/C$$

* $I \leq 0,1$ ou $\alpha \leq 0,27$

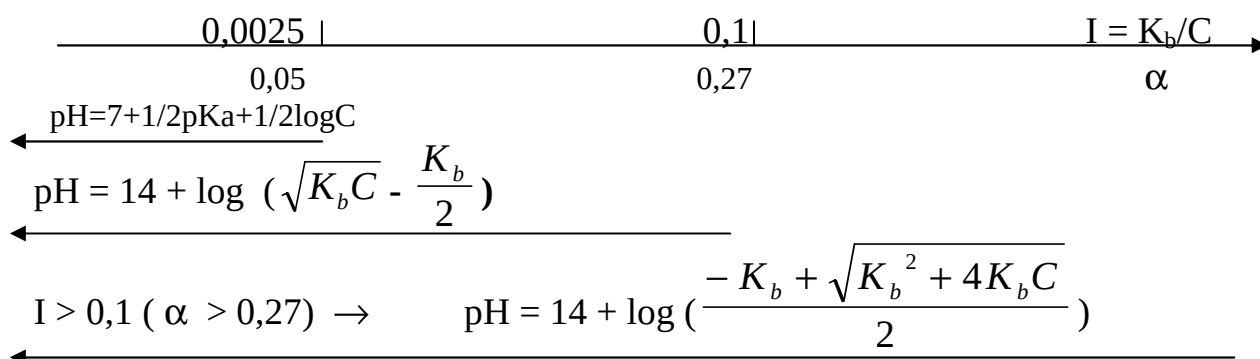
$$[\text{OH}^-] = \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right) \quad \text{pOH} = -\log \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right)$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right)$$

* $I \leq 0,0025$ ou $\alpha \leq 0,05$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} \quad \rightarrow \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p} K_b - \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p} K_a + \frac{1}{2} \log C$$



3- pH d'une solution aqueuse d'un sel.

a) Sel d'acide fort et de base forte (sel neutre)



Na^+ et Cl^- ne présentent aucun caractère acide-base, la solution est neutre $\text{pH} = 7$

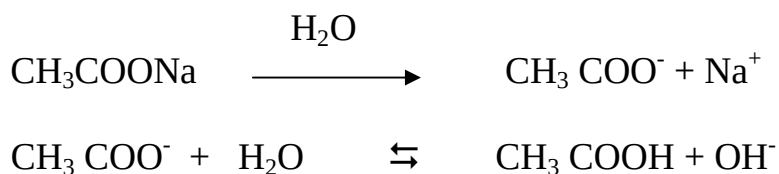
b) Sel d'acide fort et de base faible (sel acide)



Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C$$

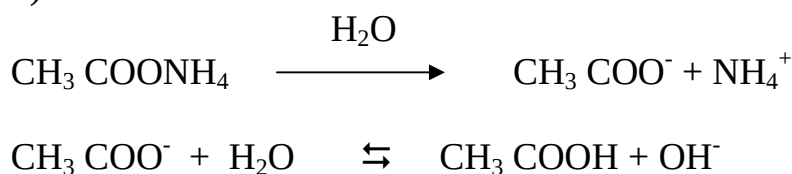
c) Sel d'acide faible et de base forte (sel basique)



Le pH est celui de la base faible :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C$$

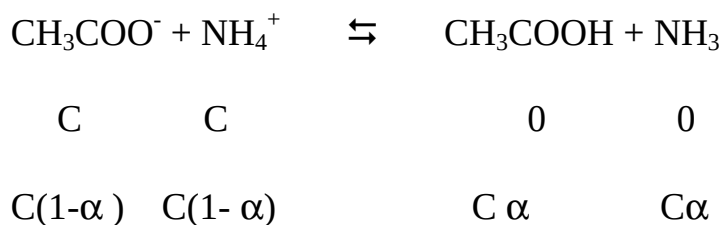
d) Sel d'acide faible et de base faible



$$K_{b1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \rightarrow K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (2)$$

Equation globale :



Les relations (1) et (2) permettent d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{a2} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

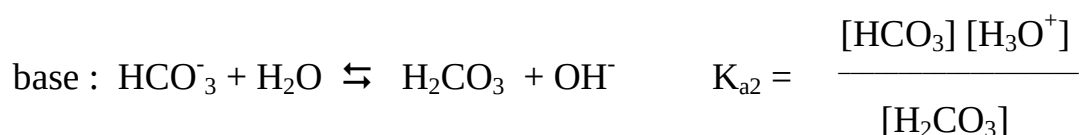
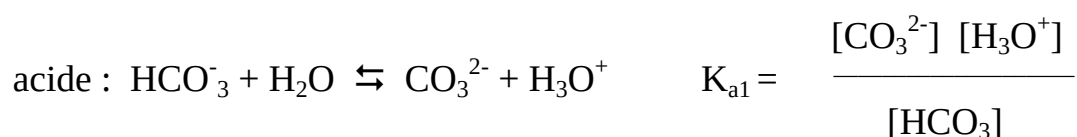
$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) + 1/2 \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_4^+]}$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] \\ \text{et} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] \end{array} \right\} \rightarrow \text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

Le pH est indépendant de la concentration C du sel.

4) pH d'une solution d'ampholyte (HCO_3^- , HSO_3^-)

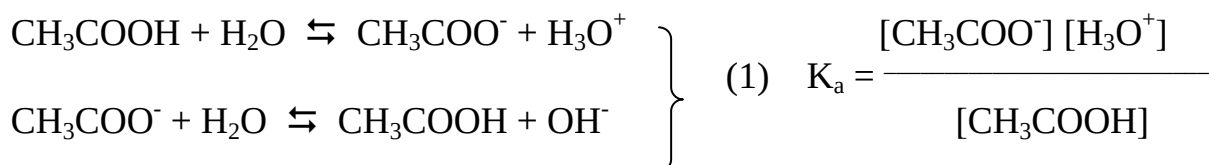
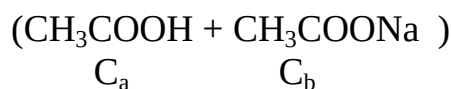


$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ car } [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

Le pH est indépendant de C.

5) pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée :
« solution tampon ».



$$\text{C.M. : } [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_a + C_b \quad (2)$$

$$\text{E.N. : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$[\text{Na}^+] = C_b \quad (4)$$

Approximation : l'acide et la base sont faibles, on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ devant C_a et C_b .

$$(3) \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_b$$

$$(2) \text{ devient : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$$

$$(1) \rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_b / C_a \rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log C_b / C_a}$$

Relation d'HENDERSON

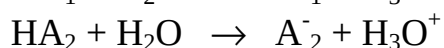
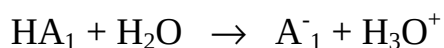
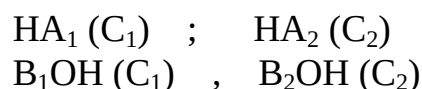
Cas particulier :

Lorsque $C_a = C_b$, $\text{pH} = \text{p}K_a$, la solution est dite tampon. Son pH varie très peu si on lui ajoute de petites quantités d'acide ou de base ou si on la dilue.

Ex : (NH_3 et NH_4Cl) et (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4)

6) pH d'un mélange de deux acides

a) mélange de deux acides (bases) fort(e)s.

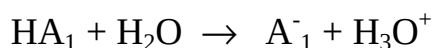


$$\text{E.N. : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + \underbrace{[\text{OH}^-]}_{\text{négligeable}} \approx C_1 + C_2$$

$$\text{pH} = -\log (C_1 + C_2)$$

$$\text{Bases fortes} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log (C_1 + C_2)$$

b) mélange d'acide fort ($\text{HA}_1(C_1)$) et d'acide faible ($\text{HA}_2(C_2)$)



$$\begin{array}{ccc} \text{HA}_2 + \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{A}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ C_2(1-\alpha) & & C_2\alpha \quad C_2\alpha \end{array} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]} \quad (1)$$

$$\text{E.N.: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \underbrace{[\text{OH}^-]}_{\text{négligeable}} + [\text{A}_2^-] + [\text{A}_1^-] = C_2\alpha + C_1 \quad (2)$$

$$K_a = \frac{C_2 \alpha [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2(1-\alpha)} \rightarrow \alpha = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$(2) \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_2 K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} + C_1$$

$$\text{- Résolution : } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_a - C_1) [\text{H}_3\text{O}^+] - C_2 K_a - C_1 K_a = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4K_a(C_1 + C_2)}}{2}$$

- Approximations :

$$* \text{ Si } C_1 \gg \alpha C_2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_1 \rightarrow \text{pH} = -\log C_1$$

L'acide fort impose le pH

$$* \text{ Si } C_1 \ll \alpha C_2 \rightarrow [H_3O^+] \approx \frac{C_2 K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_2}}{2}$$

c) Solution d'un diacide

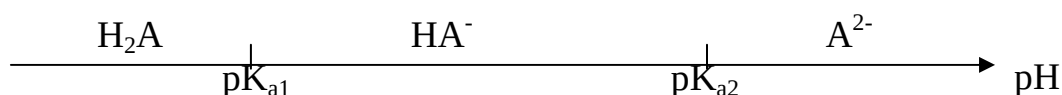


A partir des relations (1) et (2), on peut établir le diagramme de prédominance des espèces H_2A , HA^- et A^{2-} .

$$(1) \rightarrow pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \quad \text{et} \quad (2) \rightarrow pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$\begin{aligned} \text{si } pH &= pK_{a1} \rightarrow [H_2A] = [HA^-] \\ pH &< pK_{a1} \rightarrow [H_2A] > [HA^-] \\ pH &> pK_{a1} \rightarrow [H_2A] < [HA^-] \end{aligned}$$

Le même raisonnement au voisinage de pK_{a2} permet de tracer ce diagramme :



On peut écrire :

$$C.M. : C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (3)$$

$$E.N. : [H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (4)$$

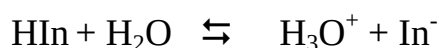
Quand on a H_2A , $[OH^-] \ll [H_3O^+]$; $[A^{2-}] \ll [H_2A] + [HA^-]$ car H_2A et HA^- sont très faibles :

$$(1) \text{ et } (3) \rightarrow [HA^-] = [H_3O^+] \approx \frac{CKa_1}{Ka_1 + [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-Ka_1 + \sqrt{Ka_1^2 + 4Ka_1C}}{2}$$

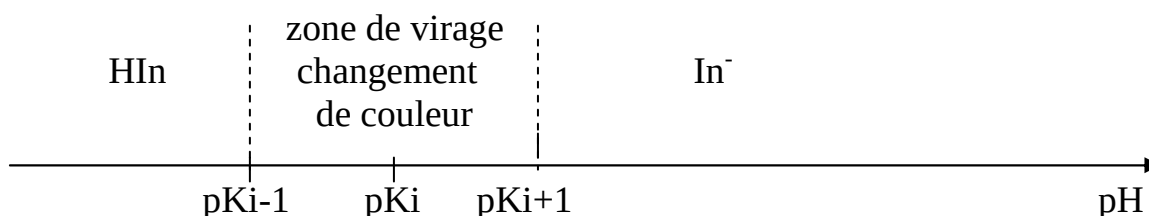
Remarque : **Indicateur coloré et propriétés acide-base**

Un indicateur coloré est un couple acide – base (HIn/In⁻) tel que :



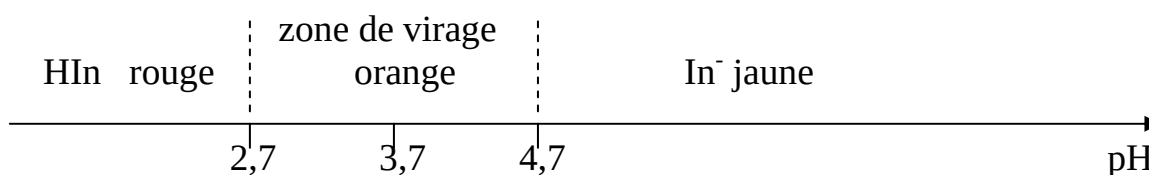
$$K_i = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \quad [H_3O^+] = K_i \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$pH = pK_i + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$



La couleur de HIn est différente de celle de In⁻.

Exemple : héliantine $pK_i = 3,7$



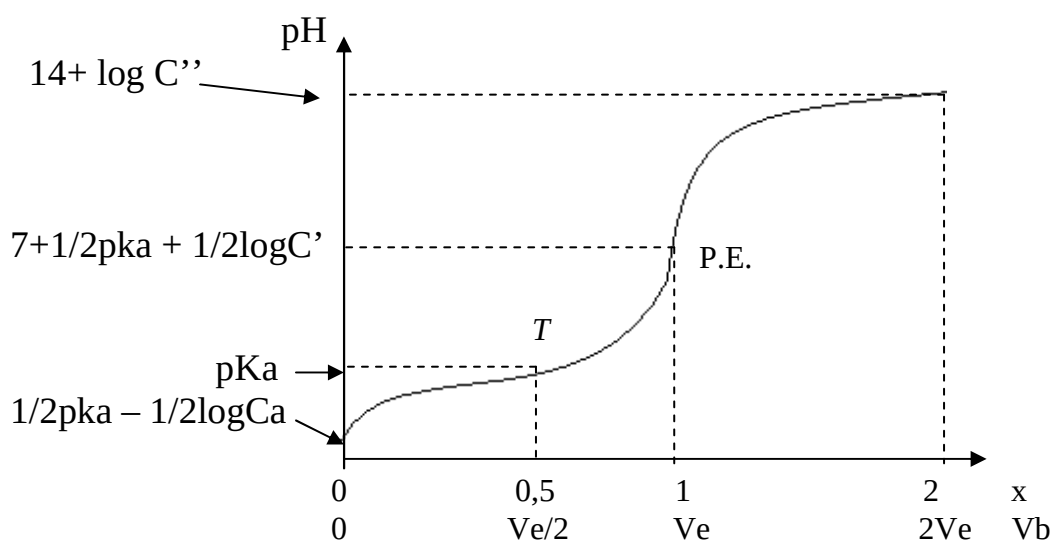
III- TITRAGE ACIDO-BASIQUE

- Dosage d'un acide faible CH_3COOH par une base forte NaOH .

CH_3COOH (N_a , V_a) avec $N_a = pCa$ $p = 1$

NaOH (N_b , V_b) avec $N_b = pCb$ $p = 1$

Tracé de la courbe de neutralisation $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}}) = f(V_b)$:



* Expression des nombres de moles d'équivalents :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Na}^+) + \text{H}_2\text{O}$		
$V_b = 0$ $x = 0$	$\frac{NaVa}{1000}$	0	0
$0 < V_b < V_e$ $0 < x < 1$	$\frac{NaVa - NbVb}{1000}$	0	$\frac{NbVb}{1000}$
$V_b = V_e$ $x = 1$	0	0	$\frac{NbVe}{1000}$
$V_b > V_e$	0	$\frac{Nb(Vb - Ve)}{1000}$	$\frac{NbVe}{1000}$

* Expression des concentrations :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Na}^+) + \text{H}_2\text{O}$		
$V_b = 0$ $x = 0$	$\frac{NbVe}{Va} = Ca = Na$	0	0
$0 < V_b < V_e$ $0 < x < 1$	$\frac{NaVa - NbVb}{Va + Vb}$	0	$\frac{NbVb}{Va + Vb}$
$V_b = V_e$ $x = 1$	0	0	$C' = \frac{NbVe}{Va + Ve}$
$V_b > V_e$ $x > 1$	0	$C'' = \frac{Nb(Vb - Ve)}{Va + Vb}$	$\frac{NbVe}{Va + Ve}$

On définit l'avancement de la réaction par son taux d'équivalence :

$$x = N_b V_b / N_a V_a.$$

$$x = \frac{\text{nombre de mol. d'équiv. de NaOH versé}}{\text{nombre de mol. d'équiv. nécessaire à la neutralisation.}}$$

à l'équivalence (P.E.) on a :

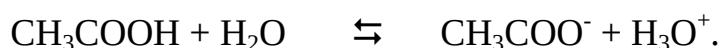
$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_e}{1000}$$

$$\text{Donc } x = \frac{N_b V_b}{N_a V_a} = \frac{N_b V_b}{N_b V_e} = \frac{V_b}{V_e}$$

- Analyse de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}}) = f(V_b)$:

a) au début du titrage, avant l'introduction de la base : $V_b = 0$; $x = 0$.

On a :



$$\text{pH} = 1/2 \text{ pKa} - 1/2 \log C_a$$

b) Avant le point d'équivalence $0 < V_b < V_e$, $0 < x < 1$.



$$\frac{(N_a V_a - N_b V_b)/1000}{0} \quad \quad \quad \frac{N_b V_b/1000}{-}$$

Nous avons donc un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée et le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{N_b V_b}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{N_a V_a - N_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{N_b V_b}{N_a V_a - N_b V_b} = \text{pKa} + \log \frac{x}{1-x}$$

à la demi—neutralisation : $V_b = V_e/2$

$$N_b V_b = \frac{N_b V_e}{2} = \frac{N_a V_a}{2} \quad x = \frac{N_b V_b}{N_a V_a} = \frac{1}{2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{N_a V_a}{2 (V_a + V_{e/2})} = \frac{N_a V_a}{2 V_a + V_e}$$

le pH est celui d'une solution tampon

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

-Pouvoir tampon

On le définit par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{1}{\text{dpH} / \text{d}C_b} \\ \tau = \frac{1}{\text{dpH} / \text{d}V_b} \\ \tau = \frac{1}{\text{dpH} / \text{d}x} \end{array} \right.$$

Avant la neutralisation (pour $0 < x < 1$), on a :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKa} + \log x / (1-x) \\ 2,3 \text{ pH} &= 2,3 \text{ pKa} + \text{Log } x / (1-x) \\ 2,3 \text{ dpH} / \text{d}x &= 1/ (1-x)x \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{1}{dpH / dx} = 2,3 (1-x) x$$

$\tau = 0$ (minimal) pour $x = 0$ et $x = 1$

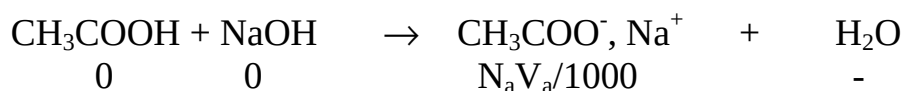
τ est maximal si $d\tau / dx = 0 \rightarrow x = 1/2$

Cette valeur correspond au point T sur la courbe (solution tampon : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$)

c) Au point d'équivalence $V_b = V_e$; $x = 1$

On a :

$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_b}{1000}$$



Le pH est celui de la base faible CH_3COO^- .

$$pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C'$$

$$C' = \frac{N_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{N_a V_a}{V_a + V_e} = \frac{N_b V_e}{V_a + V_e}$$

d) Après le point d'équivalence $V_b > V_e$; $x > 1$

Le pH est celui de la base forte NaOH

$$pH = 14 + \log C''$$

$$C'' = \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{N_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b}$$

**UNIVERSITE MOHAMMED V
DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES
RABAT**

Année universitaire : 2014-2015

**Filière Science de la Matière Physique/Science de la Matière Chimie
(SMPC)**

Module : Chimie des Solutions

CHAPITRE II - REACTIONS DE COMPLEXATION

Réactions de Complexation

I- Généralités et définitions

1- Complexe

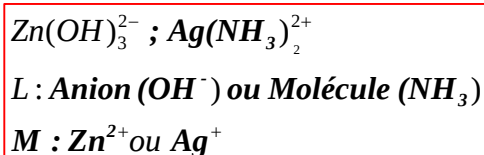
Un complexe est une espèce chimique (M_qL_n) dans laquelle on a un cation métallique (M^{n+}) lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique (M^{n+}) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.

Si $q=1$, on a des complexes de type ML_n : Complexes monomères.

Exemple de ligands :

- Molécules minérales : CO ; H_2O ; NH_3
- Anions minéraux : Cl^- ; Br^- ; CN^- ; $H_2PO_4^-$
- Exemples:



Exemple de complexes ML_n

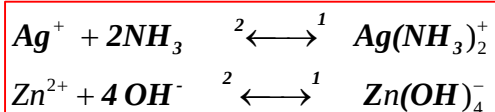
$n=1$ Complexe monodenté : $Ag(NH_3)^+$

$n=2$ Complexe bidenté : $FeCl_2^-$

$n>3$ Complexe polydenté : $FeCl_3^-$

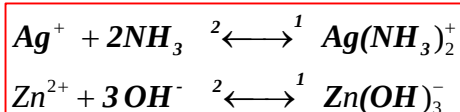
La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite réaction de Complexation.

Exemple



2- Constante de Stabilité ou de formation

La constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite Constante de Stabilité ou de formation qu'on note (β).

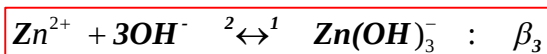


$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} ; K_3 = \frac{[Zn(OH)_3^-]}{[Zn^{2+}][OH^-]^3}$$

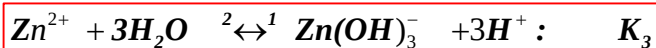
$$K_{3D} = \frac{1}{K_3} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^3}{[Zn(OH)_3^-]}$$

Exemple

La constante de formation de Zn(OH)_3^- étant égale à $\beta(\text{Zn(OH)}_3^-) = \beta_3 = 10^{-28,4}$ et correspond à la réaction :



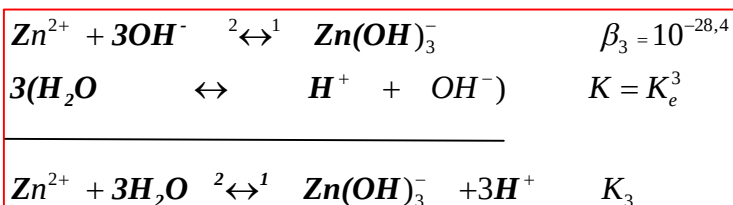
Déterminer la constante d'hydrolyse, K_3 , de l'ion Zn^{2+} qui correspond à la réaction suivante :



Réponse

Il faut d'abord trouver la relation entre la constante de stabilité du complexe Zn(OH)_3^- , qui n'est autre dans ce cas que K_3 , et la constante de formation $\beta_3(\text{Zn(OH)}_3^-)$.

Pour cela on écrit les deux réactions qui correspondent à la formation de Zn(OH)_3^- , est dont le ligand est H_2O ou OH^- .



On remarque que $K_3 = \beta_3 K_e^3$, d'où :

$$K_3 = \beta_3 K_e^3 = 10^{-28,4} 10^{-56} = 10^{-84,4}$$

Généralement K_3 est notée $^*\beta_3$ et correspond à la formation de l'hydroxyde Zn(OH)_3^- qui est accompagnée de la libération de l'ion H^+ . Ainsi on a :

$$^*\beta_l = \beta_l (K_e)^n$$

$$\text{Avec } \beta_l = \prod_{x=1}^l K_x = \frac{[\text{Me(OH)}_l]^{(n-l)+}}{[\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^l}, \quad \text{et} \quad ^*\beta_l = \prod_{x=1}^l ^*K_x = \frac{[\text{Me(OH)}_l]^{(n-l)+} [\text{H}^+]^l}{[\text{Me}^{n+}]}$$

3. Constante de Dissociation

La constante de dissociation (K_d) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe.

$$K_{2d} = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag(NH}_3)_2^+]}$$

$$K_{3d} = \frac{1}{\beta_3} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{Zn(OH)}_3^-]}$$

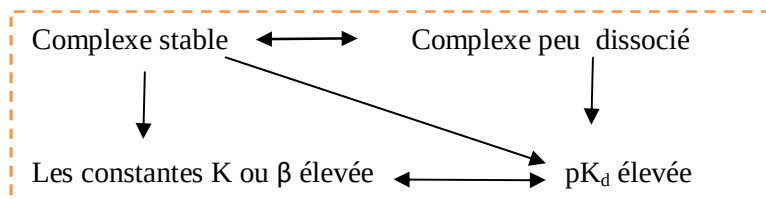
Par analogie avec les acides et les bases qui sont caractérisés par leurs pK_a ou pK_b , les complexes sont aussi caractérisés par leurs pK_d .

$$pK_{2d} = -\log K_{2d} = -\log\left(\frac{1}{K_2}\right) = \log K_2$$

d'où on a en général $\log K_n = pK_{nd}$, K_{nd} désigne la constante de dissociation

Lorsque la constante d'équilibre de complexation, K , est élevée, la constante de dissociation K_d est faible.

Le complexe est **peu dissocié**. On dit alors que le complexe est **stable**.

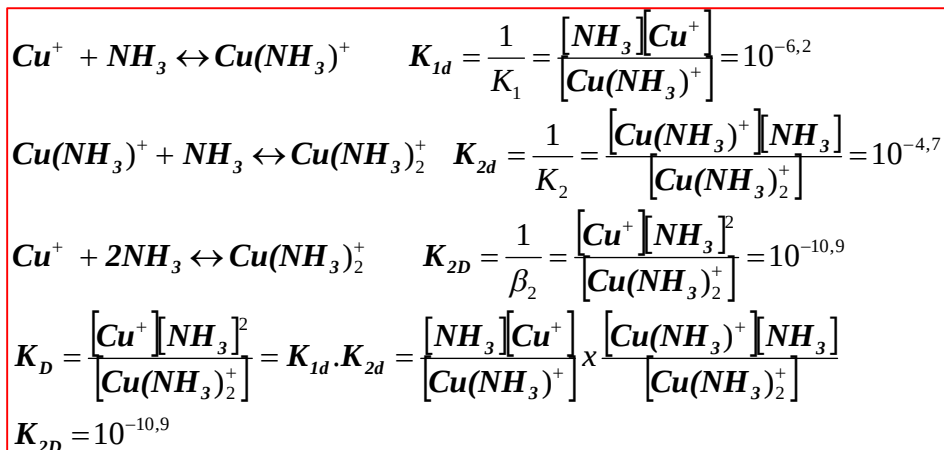


II- Complexes Successifs

1- Constantes de dissociation partielles et globales

Lorsque avec un seul type de ligand (L), M^{n+} peut former plusieurs complexes ML_n ($n > 1$) ou des complexes polydentés on dit qu'on a des complexes successifs. Les constantes de stabilité et de dissociation de ces complexes sont liées.

Exemple



Les constantes K_{1d} et K_{2d} sont dites constantes de dissociations successives ou partielles. Les constantes K_i sont des constantes de complexation successives (ou cumulatives).

La constante K_D est dite constante de dissociation globale.

Remarque

- La constante de formation (β_2) est égale à l'inverse de la constante (K_D) de dissociation globale.
- K_2 ne peut être considéré comme une constante de formation (β), parce que la réaction inverse n'est pas une réaction de dissociation totale.

2- Constantes de formation conditionnelles

Elles sont dites aussi constantes apparentes et sont des quotients de concentrations et non des constantes thermodynamiques.

La constante de formation est : $\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$

La constante de formation conditionnelle est : $K = \frac{[ML]}{[M^*][L^*]}$

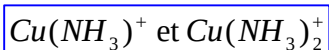
$[M^*]$: Concentration totale de M non lié à L

$[L^*]$: Concentration totale de L non lié à M

K = constante de formation (ou de stabilité) conditionnelle.

III- Domaine de prédominance

Lorsqu'on ajoute NH_3 à une solution de Cu^+ , on peut former dans certaines conditions, les deux complexes suivants :



La concentration de Cu^+ , $Cu(NH_3)^+$ et de $Cu(NH_3)_2^+$ dépend de $[NH_3]$.

$$K_{1d}(Cu(NH_3)^+) = \frac{[Cu^+][NH_3]}{[Cu(NH_3)^+]} \Rightarrow$$

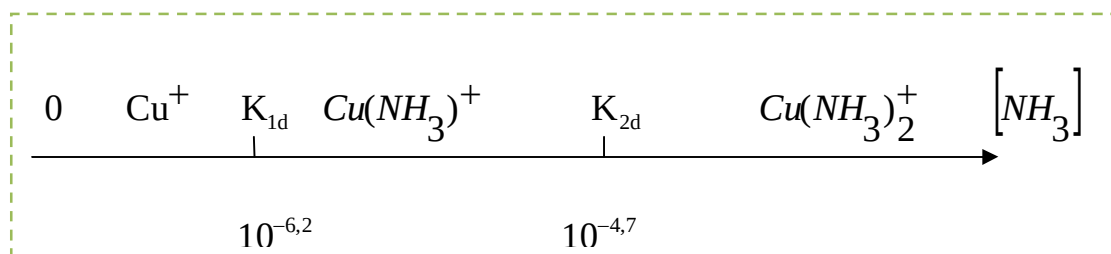
$$\frac{K_{1d}}{[NH_3]} = \frac{[Cu^+]}{[Cu(NH_3)^+]} \Rightarrow [NH_3] > K_{1d} \text{ alors : } [Cu(NH_3)^+] > [Cu^+]$$

on dit que $[Cu(NH_3)^+]$ prédomine

$$\frac{K_{2d}}{[NH_3]} = \frac{[Cu(NH_3)^+]}{[Cu(NH_3)_2^+]} \Rightarrow [NH_3] > K_{2d} \text{ alors : } [Cu(NH_3)_2^+] > [Cu(NH_3)^+]$$

on dit que $Cu(NH_3)_2^+$ prédomine

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant:



Remarque: Le complexe $Cu(NH_3)_2^+$ prédomine pour des valeurs de $[NH_3]$ élevées

IV- Prévision des réactions

1-Cas d'un seul atome central et plusieurs ligands

Exemple: Fe^{3+} en présence de I^- et Br^-

Lorsque les ligands I^- et Br^- sont présents à des concentrations identiques, Fe^{3+} réagit avec l'anion qui conduit à la formation du complexe le plus stable.

Deux réactions sont possibles:



C'est le complexe le plus stable (peu dissocié, pK_d le plus élevé) qui est formé. Il correspond à FeI^{2+} dont $\text{pK}_d(\text{FeI}^{2+}) = 2,85$.

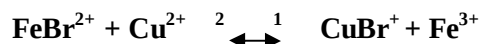
2- Cas d'un ligand et de deux cations

Ce cas est analogue au précédent. On a formation du complexe le plus stable.

Exemple: Br^- en présence de Fe^{3+} et de Cu^{2+}

$\text{pK}_d(\text{CuBr}^+) = -0,07$, $\text{pK}_d(\text{FeBr}^{2+}) = -0,15$

C'est CuBr^+ qui se forme:



La réaction se fait dans le sens 1.

Pour libérer Fe(III) qui est initialement complexé sous forme de FeBr^{2+} , on ajoute Cu^{2+} qui est plus actif vis-à-vis de Br^- que Fe^{3+} .

%