

Chimie des solutions

MPSI

18 mai 2008

Table des matières

1	L'eau, mol[Pleaseinsertintopreamble]cule et solvant	2
1.1	Moment dipolaire	2
1.2	Force d'interaction	2
2	Réaction chimique	3
2.1	Avancement d'une réaction chimique	3
2.2	Équilibre chimique	3
2.3	Relation de Guldberg et Waages	3
3	Réaction acido-basique	5
3.1	Constante d'acidité	5
3.2	Constante de basicité	5
3.3	Produit ionique de l'eau	6
3.4	Relation entre K_A et K_B - pK_A et pK_B	6
3.5	Diagramme de prédominance	6
3.6	Force d'un acide ou d'une base - Nivellement par l'eau	6
4	Réaction de complexation	7
4.1	Constante de formation et de dissociation d'un ion complexe	7
4.2	Diagramme de prédominance	8
5	Réaction de précipitation	9
5.1	Diagramme de prédominance	9
5.2	Solubilité	9

Chapitre 1

L'eau, molécule et solvant

1.1 Moment dipolaire

Définition 1 On définit le vecteur dipolaire \vec{P} :

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

avec :

- N : Barycentre des charges négatives
- P : Barycentre des charges positives
- q : Charge associée au dipole

Son unité est le Debye, notée D .

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

A température ambiante, on a : $p(H_2O) = 1,85D$

1.2 Force d'interaction

En partant de la loi de coulomb :

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

On obtient la charge reliant deux charges dans l'eau :

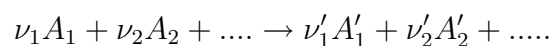
$$F_{eau} = \frac{F_{vide}}{\epsilon_R}$$

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

Chapitre 2

Réaction chimique

Considérons la réaction suivant :



2.1 Avancement d'une réaction chimique

Définition 2 *L'avancement à l'instant t est :*

$$\xi(t) = \frac{n_i - n_i(t)}{\nu_i} = \frac{n'_i(t) - n'_i}{\nu'_i}$$

L'avancement ne dépend pas des entités chimique mise en jeux. C'est une grandeur caractéristique de la réaction.

2.2 Équilibre chimique

Définition 3 *On considère que cette réaction est à l'équilibre chimique dans la vitesse de réaction, définie par :*

$$v = \frac{1}{\nu'_1} \cdot \frac{d[A'_i(t)]}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{d[A_i(t)]}{dt}$$

est nul.

2.3 Relation de Guldberg et Waages

Définition 4 *On appelle quotient de cette réaction, notée $Q(t)$, le produit de l'activité des produits, affecté de leurs coefficients stochiométrique, sur le*

produit des réactifs affecté de leurs coefficients stochiométrique :

$$Q(t) = \frac{a(A'_1)^{\nu'_1} \cdot a(A'_2)^{\nu'_2} \dots}{a(A_1)^{\nu_1} \cdot a(A_2)^{\nu_2} \dots}$$

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_0 : Concentration de référence, souvent 1 mol.l^{-1} .

$$a(X) = \frac{[X(t)]}{C_0}$$

→ Si X est un gaz, alors, avec p_0 : Pression de référence, souvent 1 bar.

$$a(X) = \frac{p(X(t))}{p_0}$$

L'activité est donc 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 $K(T)$:

$$K(T) = Q(t_e) = cte$$

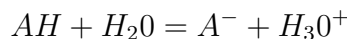
Chapitre 3

Réaction acido-basique

Définition 5 *Selon la définition de Bronsted, un acide est un entité susceptible de céder un ou plusieurs protons*

3.1 Constante d'acidité

Considérons le couple acido-basique AH/A^- . Ce couple réagit avec l'eau selon la réaction :



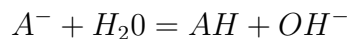
Par application de la relation de Guldberg et Waages, on définit la constante de réaction :

$$K(T) = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} = cte$$

Cette constante de réaction est appelée constante d'acidité, notée $K_A(T)$.

3.2 Constante de basicité

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

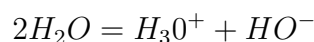


On la note $K_B(T)$:

$$K_B(T) = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

3.3 Produit ionique de l'eau

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



On le note $K_e(T)$

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

3.4 Relation entre K_A et K_B - pK_A et pK_B

On obtient la relation suivante :

$$K_A = \frac{K_e}{K_B}$$

On note $pX = -\log(X)$, avec X une grandeur sans dimension. On obtient une seconde relation :

$$pK_A + pK_B = pK_e$$

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 au $pH = p([H_3O^+])$. On obtient une formule de la forme :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

On obtient donc la séparation : $pH = pK_A$ et on détermine les pH de prédominance.

On dit qu'une entité est majoritaire si elle est au moins 10x plus concentrée que son entité conjuguée.

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

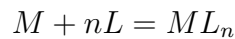
Plus le pK_A d'un couple est faible, plus l'acide est fort. Respectivement, plus le pK_A d'un couple est élevé, plus la base est forte.

Les acides les plus forts ne sont pas observables dans l'eau, on dit que ces acides sont nivelés par l'eau.

Chapitre 4

Réaction de complexation

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



avec :

- M : Cation métallique (ex : Fe^{3+})
- L : Ligand (ex : Molécule avec un atome possédant un doublet non liant, un anion)
- ML_n : L'ion complexe

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

Définition 6 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 Waages.

Respectivement, 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 Waages :

$$K_D = \frac{1}{K_F}$$

Quand on procède à la création d'un ion complexe en de multiple étape, on remarque que la constante de réaction final est égale au produit des constantes des réactions intermédiaire.

4.2 Diagramme de prédominance

Pour tracer un diagramme de prédominance, on isole $[HO^-]$ de la constante de formation K_F . Puis on passe au $pOH = p([OH^-])$. On obtient une formule de la forme :

$$pOH = pK_D + \log \left(\frac{[M]}{[ML_n]} \right)$$

Chapitre 5

Réaction de précipitation

Définition 7 *Les réactions de précipitation sont des cas particulier de réaction de complexation dans lesquels le produit de la réaction est électriquement neutre, c'est donc un précipité.*

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

Par application de la relation de Gouldberg et Waages :

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

5.1 Diagramme de prédominance

On obtient une équation de la forme :

$$p(L) = pK_s + \log(M)$$

On travaille à partir de cette équation.

5.2 Solubilité

Définition 8 *La solubilité d'un soluté, notée s , correspond au nombre de mole de soluté que l'on peut dissoudre par litre de solution.*

Son unité est mol.l^{-1}