

Chapitre 12

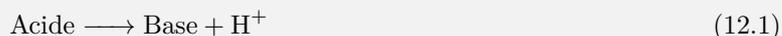
Acides–bases et précipitation

1 Réactions acide-base

1.a Définitions

Définition

Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ en donnant naissance à sa base conjuguée selon la réaction



Les espèces pouvant être à la fois donneur et accepteur de proton sont appelées espèces amphotères ou ampholytes. Par exemple l'eau (H_2O) est une espèce amphotère, elle peut accepter ou céder un proton



1.b Constante d'acidité

Lors de la mise en solution aqueuse d'un acide A, il réagit avec l'eau qui se comporte comme une base. On a alors les deux couples acide–base suivants



ce qui conduit à la réaction suivante :

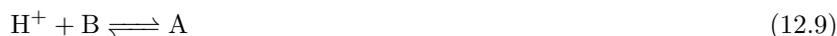


Cette réaction atteint un état d'équilibre chimique dont la constante d'équilibre K_a est appelée *constante d'acidité* de A.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{c^\circ[A]} \quad (12.8)$$

on définit également $pK_a = -\log(K_a)$

Lorsque l'on met une base B en solution aqueuse, il se produit les demi-réactions acide–base



ce qui conduit à l'équation de réaction



Remarque : l'eau est une espèce amphotère, elle donne lieu à la réaction acide-base



dont la constante de réaction est, à 25 °C :

$$K_e = \frac{1}{c^{\circ 2}} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \quad (12.13)$$

soit $pK_e = 14$. La relation (12.13) sera toujours vraie en solution aqueuse, mais la valeur de K_e dépend de la température.

Définition

On appelle **acide fort**, un acide dont la réaction avec l'eau est totale, l'acide ne peut pas exister dans l'eau, il n'y a pas de constante d'acidité.

On appelle **base forte**, une base dont la réaction avec l'eau est totale.

Les acides et bases dont la réaction avec l'eau atteint un état d'équilibre sont qualifiés de **faibles**.

1.c Domaines de prédominance

Définition

On définit le pH d'une solution aqueuse par

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ}}\right) \quad (12.14)$$

La constante d'acidité d'un couple acide/base A/B est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{c^{\circ}[\text{A}]} \Leftrightarrow pK_a = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ}}\right) - \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) \quad (12.15)$$

On obtient alors la relation

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) \quad (12.16)$$

On a alors :

- lorsque $\text{pH} < pK_a$, $[\text{A}] > [\text{B}]$, l'espèce acide A est prédominante ;
- lorsque $\text{pH} > pK_a$, $[\text{B}] > [\text{A}]$, l'espèce basique B est prédominante ;
- lorsque $\text{pH} = pK_a$, $[\text{A}] = [\text{B}]$.

On trace le **diagramme de prédominance** :

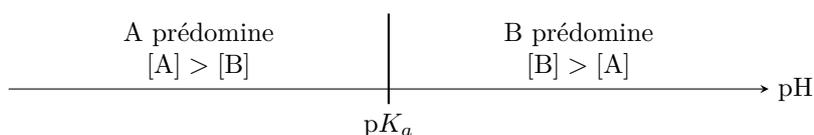


FIGURE 12.1 – Diagramme de prédominance des deux espèces A et B d'un couple acide/base

Lorsqu'on trace les proportions de A ou B en fonction du pH, on obtient une **courbe de distribution** :

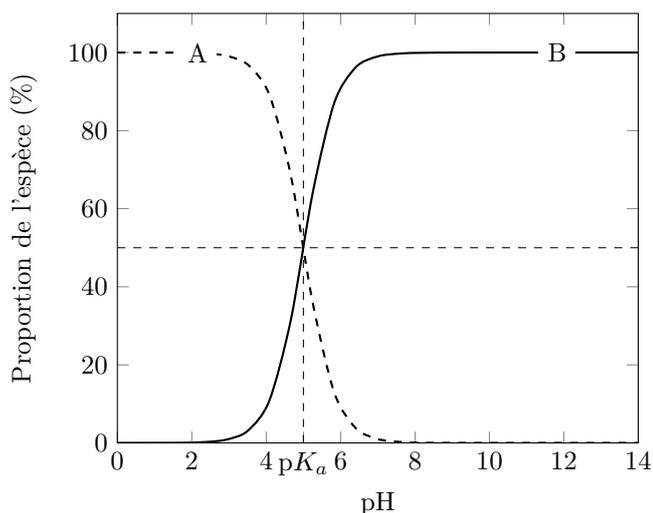
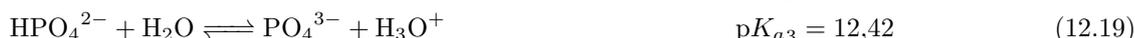
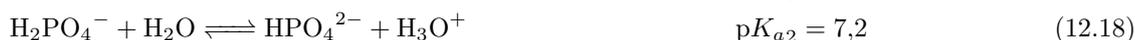


FIGURE 12.2 – Courbes de distribution des espèces acide (A) et basique (B) d'un couple acide/base en fonction du pH.

Les diagrammes de prédominance ou courbes de distribution permettent de déterminer quelles sont les espèces majoritaires présentes en solution à un pH donné.

On peut aussi donner le diagramme de prédominance pour un **polyacide** (acide qui peut céder plusieurs protons). Par exemple H_3PO_4 , donne lieu aux équilibres suivants :



On a le diagramme de prédominance suivant :

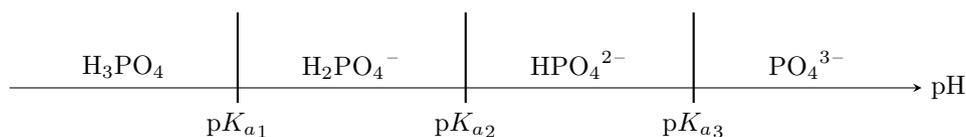


FIGURE 12.3 – Diagramme de prédominance des espèces du polyacide H_3PO_4 .

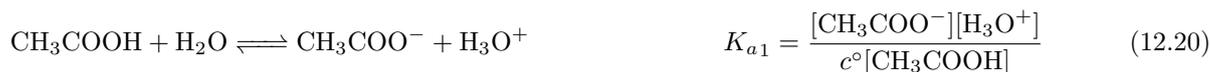
Lorsque le pH d'une solution se trouve *assez loin* (plus de 1 de différence de pH) d'une frontière du diagramme de prédominance, on pourra considérer que seule l'espèce prédominante est présente en solution.

1.d Réactions acide-base

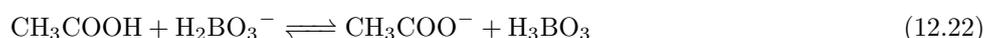
Lorsqu'on met en solutions un acide et une base appartenant à deux couples différents, ils peuvent réagir pour donner la base et l'acide conjugués de chaque couple. Par exemple considérons les deux couples suivants :

Acide	Base	$\text{p}K_a$
acide acétique CH_3COOH	ion acétate CH_3COO^-	4,75
acide borique H_3BO_3	ion borate H_2BO_3^-	9,20

Les deux équations de réaction avec l'eau sont :



Si on met en solution de l'acide acétique (CH_3COOH) et l'ion borate (H_2BO_3^-), il peut se produire la réaction :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

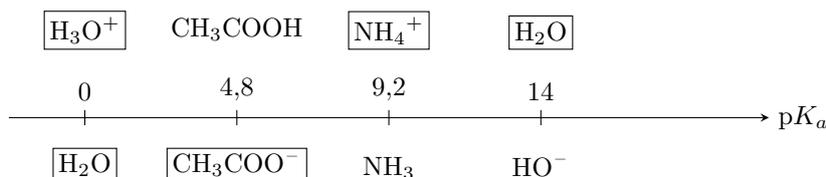
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-9,20}} = 10^{4,45} \quad (12.23)$$

Formellement, on a (12.22)=(12.20)-(12.21) et donc la constante d'équilibre de la réaction (12.22) est égale à la constante d'équilibre de l'équation (12.20) divisée par la constante d'équilibre de l'équation (12.21).

Lorsque plusieurs espèces acido-basiques sont introduites en solution, il peut se produire plusieurs réactions simultanément et le problème est difficile à résoudre exactement. En pratique il y a souvent une réaction qui se produit beaucoup plus que les autres et qui détermine quasiment totalement l'état d'équilibre final, il s'agit de la **réaction prépondérante**.

La réaction prépondérante est celle qui a lieu entre l'acide le plus fort (pK_a le plus faible) et la base la plus forte (pK_a le plus élevé) parmi les espèces présentes en solution. Pour déterminer la réaction prépondérante, on dispose toutes les espèces présentes en solution sur une échelle de pK_a .

Par exemple, considérons une solution aqueuse dans laquelle on mélange de l'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$), de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) et du nitrate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$). On place les différents couples acide/base mis en jeu sur une échelle de pK_a en indiquant les espèces majoritaires (introduites en solution)



Dans ce cas, l'acide le plus fort est H_3O^+ et la base la plus forte est CH_3COO^- , la réaction prépondérante sera donc



Les autres réactions possibles ne modifieront que marginalement l'état d'équilibre final.

1.e Quelques espèces à connaître

On donne dans le tableau ci-dessous quelques acides et bases dont il faut connaître les noms, formules et s'il sont faibles ou forts.

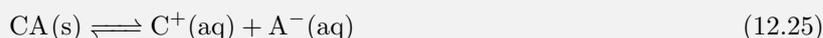
Espèce	Nature
Acide sulfurique (H_2SO_4)	Acide fort
Acide chlorhydrique (HCl)	Acide fort
Acide nitrique (HNO_3)	Acide fort
Acide phosphorique (H_3PO_4)	Acide faible ($pK_a = 2,15$)
Acide acétique (CH_3COOH)	Acide faible ($pK_a = 4,76$)
Soude (hydroxyde de sodium) (NaOH)	Base forte
Ion hydrogénéocarbonate (HCO_3^-)	Acide faible ($pK_a = 10,32$) et base faible ($pK_a = 6,37$)
Ammoniac (NH_3)	Base faible ($pK_a = 9,23$)

2 Dissolution et précipitation

2.a Définitions

Définition

Une **dissolution** est une réaction au cours de laquelle, un solide ionique est incorporé à un solvant pour former une phase homogène. Les ions constituant le solide sont séparés au cours de la dissolution.



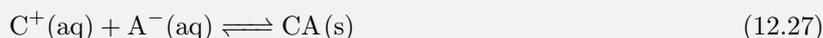
La constante d'équilibre K_S de la réaction de dissolution s'appelle le **produit de solubilité**. Dans le cas de l'équation (12.25), le produit de solubilité s'écrit

$$K_S = \frac{1}{c^\circ{}^2} [\text{C}^+][\text{A}^-] \quad (12.26)$$

On donne aussi souvent $pK_S = -\log K_S$. En général, le produit de solubilité augmente avec la température.

Définition

Une **précipitation** est une réaction au cours de laquelle des espèces dissoutes réagissent pour former une espèce solide.



C'est la réaction inverse de la dissolution. Sa constante d'équilibre est

$$K = \frac{c^{\circ 2}}{[C^+][A^-]} = \frac{1}{K_S} \quad (12.28)$$

où K_S est le produit de solubilité de l'équation de dissolution correspondante.

2.b Condition de précipitation

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent



de produit de solubilité K_S . Si on introduit dans l'eau uniquement des ions Ag^+ et Cl^- , le quotient réactionnel s'écrit

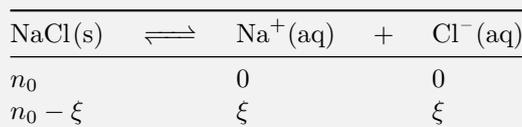
$$Q = \frac{1}{c^{\circ 2}} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (12.30)$$

- Si $Q < K_S$, la réaction doit se produire dans le sens direct (\longrightarrow), or il n'y a pas de AgCl(s) en solution donc la réaction ne peut pas se produire, il ne se passe rien.
- Si $Q > K_S$, la réaction se produit dans le sens indirect (\longleftarrow) et il va y avoir précipitation de AgCl(s) .

Lorsque la réaction atteint un état d'équilibre entre l'espèce solide et les espèces dissoutes, on a $Q = K_S$, et on dit que la solution est **saturée**

Application

Le produit de solubilité du sel de cuisine (NaCl) est $K_S = 39$. Lorsqu'on introduit NaCl(s) dans l'eau, on a



À l'équilibre, on a $\left(\frac{\xi}{c^{\circ V}}\right)^2 = K_S$. Et donc $\frac{\xi}{V} = c^{\circ} \sqrt{K_S} \approx 6,2 \text{ mol } \ell^{-1}$, ce qui correspond à la concentration de NaCl dissoute à saturation. La masse molaire de NaCl étant de $M = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$, à saturation il y a $S = 365,3 \text{ g } \ell^{-1}$ de sel dissout dans l'eau. S est la **solubilité** de NaCl .

2.c Domaine d'existence

On considère la réaction de dissolution



On ajoute dans une solution contenant uniquement des ions C^+ (un anion n'intervenant pas dans la réaction) à la concentration c_i une solution concentrée contenant des ions $\text{A}^-(\text{aq})$. Un précipité apparaît lorsque la concentration de A^- devient supérieure à une concentration limite $[\text{A}^-]_{\text{lim}}$ telle que :

$$\frac{1}{c^{\circ 2}} [\text{A}^-]_{\text{lim}} \underbrace{[\text{C}^+]}_{c_i} = K_S \Leftrightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{lim}}}{c^{\circ}}\right) + \log\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right) = \log(K_S) \Leftrightarrow \text{pA}_{\text{lim}} = \text{p}K_S + \log\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right) \quad (12.32)$$

On peut alors tracer le diagramme d'existence du précipité CA(s) :

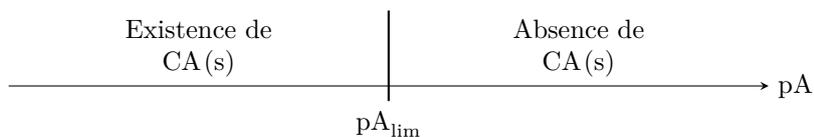


FIGURE 12.4 – Diagramme d'existence d'un précipité dans une solution donnée.

Remarque : la valeur limite de pA dépend de la solution considérée, contrairement aux diagrammes de prédominance d'un couple acide/base où la position de la frontière dépend uniquement du couple acide/base.

2.d Facteurs influençant la solubilité

La solubilité d'une espèce solide dans une solution aqueuse peut dépendre de plusieurs facteurs :

- En générale, la solubilité d'une espèce augmente avec la température, c'est à dire que le produit de solubilité augmente avec la température.
- Si la solution contient initialement des ions qui composent une espèce solide, la solubilité du solide en question est réduite. Par exemple la solubilité de NaCl(s) sera moins importante dans une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) que dans une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$).
- Si l'un des ions constituant l'espèce solide a des propriétés acido-basiques, la solubilité de l'espèce dépend du pH de la solution.