

## Équilibres acido-basiques et Précipitation

### I - Solvants

#### I-1. Interactions moléculaires

Les interactions entre molécules (ou atomes ou ions) en solution sont pour beaucoup de nature électrostatique. Dès lors, on peut distinguer :

- les ions
- les molécules polaires
- les molécules neutres polarisables

On peut alors établir une hiérarchie des interactions :

1. Entre deux ions, l'interaction est en  $1/r^2$ , et elle est diminuée d'un facteur  $\varepsilon_r$  dans un milieu par rapport à l'interaction de ces deux mêmes particules chargées dans le vide (loi de Coulomb).
2. Entre un ion et un dipôle permanent, l'interaction est moins forte (en  $1/r^5$ ), mais c'est cette force qui explique par exemple la solvation des ions par les molécules d'eau (polaires).
3. Entre deux dipôles permanents, s'établit une interaction dite *de Van der Waals* (force en  $1/r^7$ ).

Globalement, pour ces différentes interactions, on retient que la force est répulsive à très courte distance (non-interpénétrabilité de la matière) et attractive à plus grande distance, ce qui assure la cohésion du fluide.

Il faut également citer l'influence de la *liaison hydrogène*, entre un hydrogène chargé  $\delta+$  (liaison covalente polarisée) et le doublet non liant d'un autre atome (le plus souvent un oxygène). Cette liaison hydrogène explique notamment la haute température de fusion ou d'ébullition de certains composés ainsi que la faible densité de la glace. La liaison hydrogène présente une énergie de 10 à 40  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , à comparer aux quelques  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  caractéristiques d'une interaction de Van der Waals, ou encore à la centaine de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  d'une liaison covalente.

#### I-2. Caractéristiques d'un solvant

On peut distinguer plusieurs étapes (qui sont simultanées) pour la mise en solution dans un solvant **polaire** :

- *Ionisation* : si le solvant est très polaire (grand moment dipolaire), il va pouvoir ioniser des liaisons fortement polarisables (comme  $\text{H}-\text{Cl}$ ) et créer une paire d'ion ( $\text{H}^+; \text{Cl}^-$ )
- *Dispersion* : si le solvant a une grande permittivité relative ( $\varepsilon_r$ ), l'interaction entre les ions est fortement diminuée, ce qui permet leur dispersion.
- *Solvation* : les molécules du solvant interagissent avec les ions formés (interaction ion-dipôle, liaison hydrogène, liaison covalente dans des composés de coordination)

Pour un solvant **apolaire** (comme la plupart des solvants organiques), la solvation des ions ou des molécules polaires sera très faible. En revanche, des solutés apolaires pourront développer des interactions stabilisantes avec un solvant de même nature.

L'adage populaire "qui se ressemble s'assemble" permet de schématiser la miscibilité des différents solutés dans différents solvants.

#### I-3. L'eau comme solvant

##### a) Géométrie

D'après la structure de Lewis des molécules et la méthode VSEPR de prévision de leur géométrie, la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{AX}_2\text{E}_2$ ) est **coudée**. L'angle  $\widehat{\text{HOH}}$  vaut  $104,5^\circ$ . La longueur de liaison est  $\ell_{\text{HO}} = 96 \text{ pm}$ , et le moment dipolaire (non nul d'après la géométrie) vaut  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ D}$ .

##### b) Propriétés

L'eau est donc un solvant **ionisant** ( $\mu$  élevé), **dispersant** ( $\varepsilon_r = 80$ , élevé), qui **solvate facilement les ions** (solvant polaire) et qui de plus, peut former des **liaisons hydrogène**.

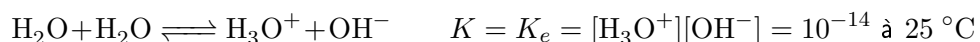
Les composés *hydrophiles* (très solubles dans l'eau) sont donc : les sels (cristaux ioniques) et les molécules polarisables.

Les composés *hydrophobes* (peu solubles dans l'eau) sont les composés moléculaires apolaires (longues chaînes carbonées par exemple).

### c) Autoprotolyse

L'eau est un solvant **amphiprotique**. à la fois donneur de proton (H) lié par une liaison polarisée à un atome très électronégatif, et accepteur de proton, grâce au doublet non liant sur l'atome d'oxygène central.

Cela se manifeste par la réaction d'**autoprotolyse** :



L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  sont particulièrement mobiles dans l'eau, et conduisent bien le courant.

## II - Équilibres acido-basiques

### II -1. Force des acides et des bases

#### a) Définitions

D'après la définition de Brönsted et Lowry (1923)

un **acide** est une espèce capable de céder un proton  
une **base** est une espèce capable de capter un proton  
un **ampholyte** est une espèce capable de faire l'un ou l'autre

À tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement ; on parle de couple acide/base.

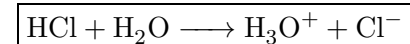
Remarquons que le proton libre  $\text{H}^+$  n'existe pas en solution. Pour qu'un acide puisse libérer son proton, il faut qu'une base puisse l'accepter. Notons que le solvant peut jouer ce rôle (comme l'eau, qui est amphiprotique).

La définition du  $pH$  est due à Sørensen (1909) :  $pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ <sup>1</sup>.

#### b) Acides forts : nivellement par le solvant

Un acide est dit **fort** dans l'eau si sa réaction d'hydrolyse est totale (elle ne conduit pas à un équilibre, la forme acide n'existe pas en solution)

<sup>1</sup>La vraie définition est en fait liée à l'activité de l'ion oxonium, qui ne s'identifie à sa concentration que dans l'hypothèse des solutions suffisamment diluées



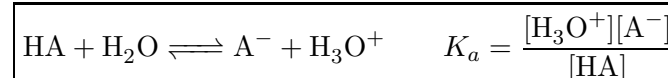
La base conjuguée d'un acide fort est incapable de re-capter le proton, elle est dite **indifférente** dans l'eau.

On ne peut pas comparer deux acides forts dans l'eau ( $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$  par exemple), il faudrait un solvant moins basique pour les différencier.

Bien entendu, cette définition vaut pour les **bases fortes**, à la réaction d'hydrolyse totale et dont l'acide conjugué est **indifférent**.

#### c) Acides faibles : différenciation par le solvant

Un acide est dit **faible** dans l'eau si sa réaction d'hydrolyse n'est que partielle, c'est-à-dire équilibrée.



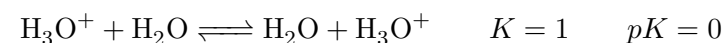
On définit  $pK_a = -\log K_a$

La force de l'acide est désormais caractérisée par la constante d'acidité  $K_a$  : plus l'acide est dissocié, plus  $K_a$  est grand et plus il se rapproche d'un acide fort.

La force de l'acide augmente lorsque le  $K_a$  augmente, soit lorsque le  $pK_a$  diminue.

La base conjuguée d'un acide faible est dite **faible**.

L'acide le plus fort existant dans l'eau est celui du couple de l'eau, c'est à dire  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

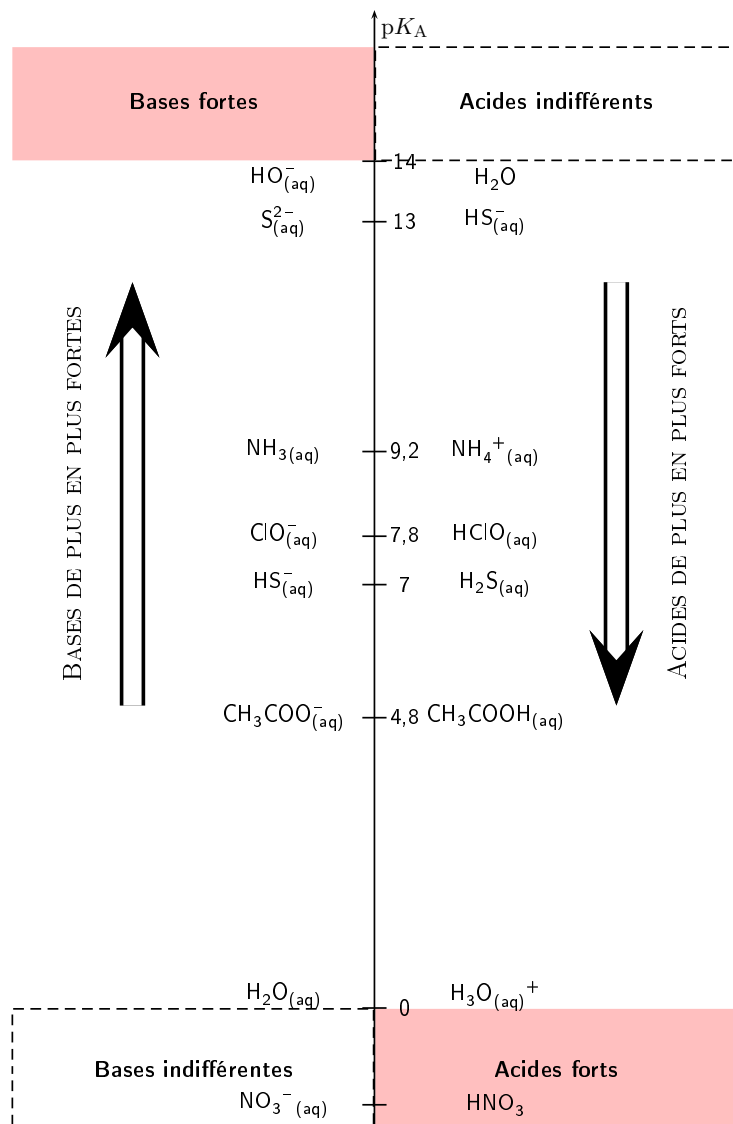


La base la plus forte existant dans l'eau est celle du couple de l'eau, c'est à dire  $\text{OH}^-$  :



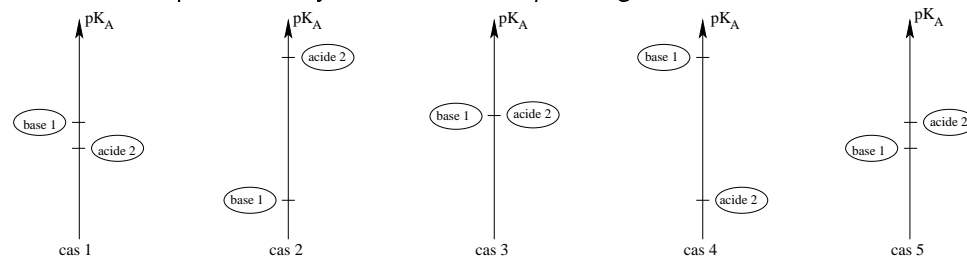
L'échelle des  $pK_a$  s'étend donc de 0 à 14.

## d) Récapitulatif



## II -2. Prédiction du sens d'évolution d'un système chimique

On peut utiliser ces échelles de  $pK_a$  pour prévoir la constante d'équilibre d'une réaction. On parle de *moyen mnémotechnique du gamma*.



On a dans cet exemple  $K_4 > K_1 > K_3 (= 1) > K_5 > K_2$ .

Cela étant, si les 4 formes acide/base des deux couples sont présentes initialement, il faut calculer le quotient réactionnel initial  $Q_{EI}$  et le comparer à  $K$  pour connaître le sens réel d'évolution :

- si  $Q_{EI} < K^0$ , alors la réaction évolue dans le sens direct  $\longrightarrow$ .
- si  $Q_{EI} > K^0$ , alors la réaction évolue dans le sens indirect  $\longleftarrow$ .
- si  $Q_{EI} = K^0$ , alors le système est déjà à l'équilibre.

## II -3. Diagrammes de prédominance

De la définition du  $pK_a$  du couple  $(\text{AH}/\text{A}^-)$  découle la **formule de Henderson** :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

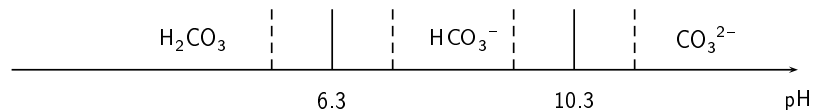
On en déduit que la forme acide prédomine ( $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$ ) lorsque  $pH < pK_a$ , et réciproquement, la forme basique prédomine lorsque  $pH > pK_a$ . Ceci nous permet de tracer un diagramme de prédominance :



Les frontières en pointillés représentent les domaines de majorité :  
 $[\text{HA}] > 10 \times [\text{A}^-]$  ou  $[\text{A}^-] > 10 \times [\text{HA}]$ .

## Exercice 1 : Échelle d'acidité et constantes d'équilibre

Dans le cas d'un polyacide, les diagrammes des différents couples sont représentés sur un même axe.



On constate que l'espèce intermédiaire ne possède un domaine de majorité que si l'écart entre les  $pK_a$  des couples successifs est suffisant :  $\Delta pK_a \geq 2$ .

On peut utiliser ces diagrammes pour prévoir l'évolution d'un système physico-chimique, puisque deux espèces ne peuvent coexister en solution que si elles ont un domaine de prédominance conjoint.

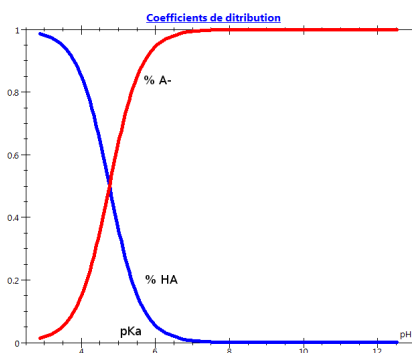
#### II -4. Diagrammes de distribution

On représente aussi l'évolution des différentes formes acide et basique en solution grâce aux coefficients de distribution (obtenus par des logiciels de simulation) :

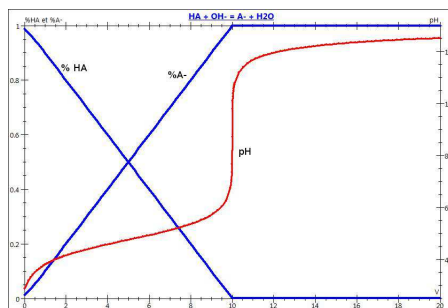
$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \quad \text{et} \quad \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}$$

On représente ces pourcentages

en fonction du  $pH$



ou en fonction du volume versé au cours d'un dosage



D'après la formule de Henderson, on trouve  $pH = pK_a$  lorsque  $[HA] = [A^-]$ .

Exercice 2 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

### III - Équilibres de précipitation

#### III -1. Formation d'un précipité

On s'intéresse à la mise en solution aqueuse de composés solides ioniques. Si on ajoute trop de solide, la solution devient **saturée** et du solide reste présent, au contact de la solution : il s'agit d'un équilibre **hétérogène**.

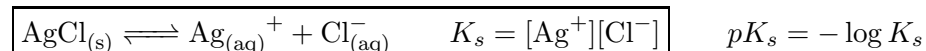
Remarque : L'activité du solide seul dans sa phase vaut 1, il n'apparaît donc pas dans l'écriture de la constante d'équilibre MAIS IL DOIT ÊTRE PRÉSENT POUR POUVOIR APPLIQUER LA LOI D'ACTION DES MASSES.

Pour obtenir une solution saturée, on peut

- introduire le solide dans l'eau jusqu'à dépasser le seuil de saturation
- mélanger deux solutions limpides contenant chacune un des ions du précipité souhaité

#### III -2. Produit de solubilité

A l'équilibre de dissociation du solide (écrit dans le sens de la dissociation), on associe une constante d'équilibre, que l'on nomme **produit de solubilité**, noté  $K_s$ .



Remarque : Attention à la stœchiométrie :



#### III -3. Condition de précipitation

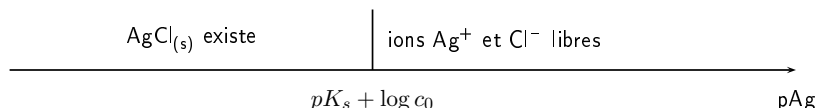
Lorsqu'on mélange deux solutions limpides, on peut exprimer le quotient réactionnel caractérisant la dissociation du précipité :  $Q_{EI} = [Ag^+]_{EI}[Cl^-]_{EI}$ .

- Si  $Q_{EI} > K_s$ , il y a "trop" de produits, on forme donc du réactif : le précipité apparaît et se forme jusqu'à ce que l'équilibre hétérogène soit atteint :  $Q_{EF} = [Ag^+]_{EF}[Cl^-]_{EF} = K_s$

- Si  $Q_{EI} < K_s$ , il n'y a "pas assez" de produits, il faudrait dissoudre du solide pour continuer à former des ions libres, ce qui est impossible. Il y a rupture d'équilibre, le précipité n'est pas présent.

On peut alors définir un **domaine d'existence** du précipité en fonction de la concentration d'un des ions, l'autre ion ayant une concentration fixe :

Supposons  $[Cl^-]$  fixée à  $c_0$ . Le précipité de chlorure d'argent n'apparaît que si  $[Ag^+] \geq [Ag^+]_{lim}$ , avec  $[Ag^+]_{lim} = \frac{K_s}{c_0}$ . Sur une échelle du  $pAg$ , le précipité n'existe que si  $pAg \leq pK_s + \log c_0$ .



On remarque que la frontière dépend du choix de la concentration fixe. Et il faut faire attention à la stœchiométrie !

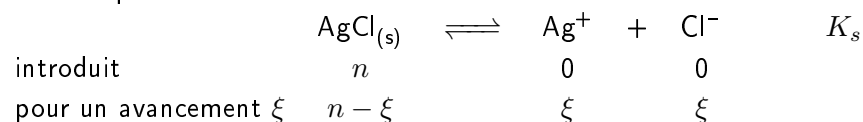
### III -4. Solubilité

#### a) Définition

La **solubilité** (dans l'eau pure) d'un composé solide est la quantité de matière que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure.

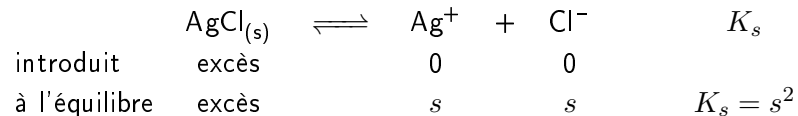
Il s'agit donc d'une concentration, on la note  $s$  et elle s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Bilan en quantité de matière :



La solubilité correspond à l'avancement volumique à l'équilibre :  $s = \frac{\xi_{eq}}{V}$ .

Bilan en concentration :



Ici (pour une stœchiométrie 1-1), on a  $s = \sqrt{K_s}$ .

#### Exercice 3 : Solubilité

#### b) Influence de la température

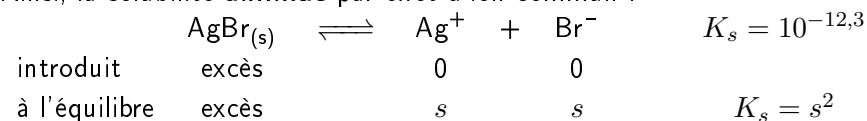
Lors de la mise en solution, l'étape de destruction du cristal est endothermique mais l'étape de solvation (stabilisante) des ions est exothermique. Le bilan est la plupart du temps **endothermique** et une augmentation de la température améliore donc la solubilité.

On peut dissoudre des précipités par chauffage de la solution saturée, ou au contraire, obtenir la précipitation par refroidissement du milieu. Il existe toutefois des contre-exemples ("calcaire").

#### c) Effet d'ion commun

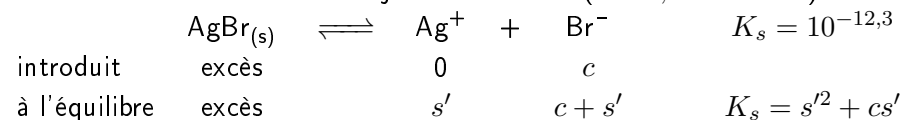
D'après la loi de modération des équilibres, l'ajout d'un constituant actif déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation.

Ainsi, la solubilité **diminue** par effet d'ion commun :



Dans l'eau pure  $s = \sqrt{K_s} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans une solution contenant déjà des bromures ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ):



Comme  $s' < s \ll c$ , on a  $K_s \simeq cs'$  d'où  $s' = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

#### d) Influence du $pH$

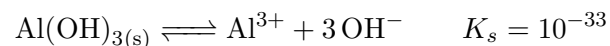
Si un des ions du précipité possède des propriétés acido-basiques, le  $pH$  aura une influence sur la solubilité.

Qualitativement :

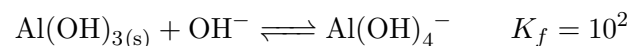
- La solubilité d'un sel basique augmente en milieu acide ("calcaire").
- La solubilité d'un sel acide augmente en milieu basique.
- La solubilité d'un sel amphotère augmente dans les zones extrêmes de  $pH$ .

Considérons l'hydroxyde amphotère  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ .

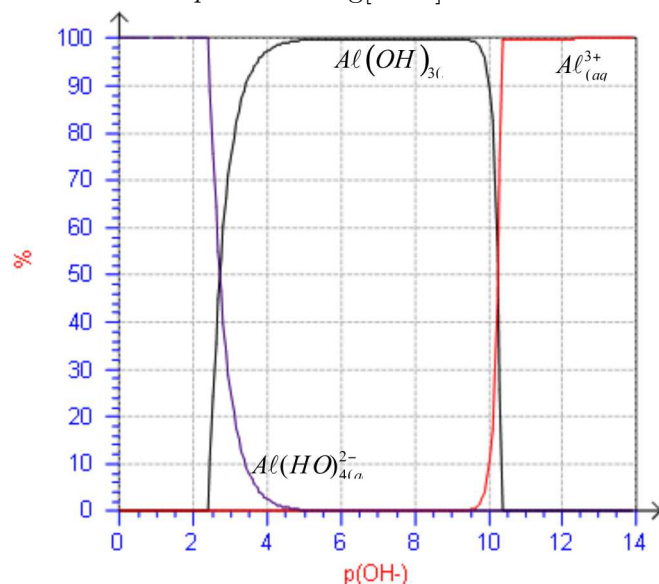
Il joue le rôle d'une base (donneur de  $\text{OH}^-$ ) dans l'équilibre de dissolution :



C'est aussi un acide (accepteur de  $\text{OH}^-$ ) dans l'équilibre de formation du complexe tetrahydroxoaluminate (III) :

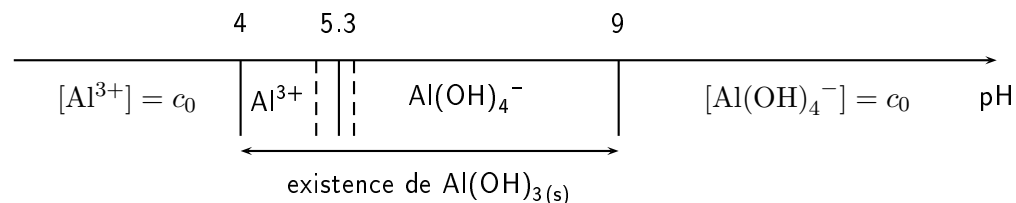


Sur la courbe suivante, on peut voir la répartition des espèces contenant l'aluminium, en fonction du  $p\text{OH} = -\log[\text{OH}^-]$



Si on part d'une solution très acide d'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  et qu'on ajoute de la soude, on observe successivement la formation du précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium puis sa redissolution au profit du complexe.


Un diagramme de prédominance donne, pour  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :



La solubilité correspond à la somme des concentrations de toutes les espèces en solution, et lorsque le précipité est présent, on peut écrire les lois d'action des masses pour les différents équilibres. On a alors :

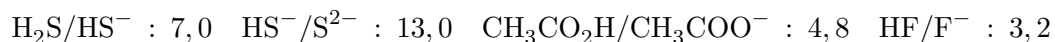
$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-] = \frac{K_s}{K_e^3} h^3 + \frac{K_f K_e}{h}$$

La solubilité est minimale pour les  $pH$  intermédiaires (par le calcul :  $s_{\min} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour  $pH = 5,4$ ).

 Exercice 4 : Hydroxydes de fer

## 1 - Échelle d'acidité et constantes d'équilibre

Placer sur une échelle de  $pK_A$  les couples de l'eau ainsi que les couples suivants :

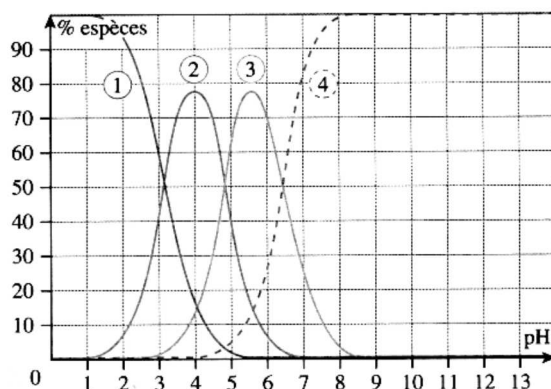


Écrire la réaction acido-basique et préciser sa constante d'équilibre pour les mélanges suivants :

- 10 mL de NaOH à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  + 10 mL de HF à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 10 mL de NaHS à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  + 10 mL de HCl à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 10 mL de  $\text{H}_2\text{S}$  à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  + 10 mL de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2 - Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique de formule  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  est un triacide noté  $\text{H}_3\text{A}$ . Le document ci-contre donne son diagramme de distribution en fonction du pH : les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.



1. Identifier chacune des 4 courbes.

2. En déduire les  $pK_{ai}$  et  $K_{ai}$  relatives aux trois couples mis en jeu.
3. 250 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).
  - (a) Calculer la concentration  $c$  de la solution.
  - (b) Déterminer, à partir de  $c$  et du diagramme de distribution, la composition du mélange à  $\text{pH} = 4,5$  en négligeant la dilution.

DONNÉES :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 3 - Application directe du cours

### 1. Effet d'ion commun

Déterminer la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  dans l'eau pure, puis dans une solution de sulfate de sodium à  $c_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On donne  $pK_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})) = 4,8$ .

### 2. Définitions du $K_s$ et de la solubilité

- (a) On mélange 0,10 mol de  $\text{KI}_{(\text{s})}$  et 0,08 mol de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{s})}$  dans un litre d'eau. Quel est l'état final ?
- (b) On dissout  $\text{PbI}_{2(\text{s})}$  dans un litre d'eau. Quelle est sa solubilité ?

Donnée :  $pK_s(\text{PbI}_2) = 9$

## 4 - Hydroxydes de fer

On réalise une solution de nitrate de fer (III),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  soluble, en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans 1,0 L de solution tampon. Les ions nitrate sont spectateurs.

1. À partir de quel  $\text{pH}$  précipite l'hydroxyde ferrique ?  $pK_s = 38$
2. Quel  $\text{pH}$  doit-on imposer pour que 99,9 % des ions  $\text{Fe}^{3+}$  se trouvent à l'état de précipité ?

On réalise une solution de chlorure de fer (II) en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans 1,0 L de solution tampon. Les ions chlorure sont spectateurs.

3. À partir de quel  $pH$  précipite l'hydroxyde ferreux ?  $pK'_s = 16$
4. Il existe une relation d'ordre entre les  $pH$  de précipitation respectifs des hydroxydes. Cette relation était-elle prévisible ?
5. Comparer la solubilité et le  $pH$  de l'hydroxyde ferrique ou ferreux en excès dans de l'eau pure.

### Éléments de réponse

1. 1.  $\text{HF} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \quad K = 10^{10,8}$   
 2.  $\text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \quad K = 10^{7,0}$   
 3.  $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \quad K = 10^{-2,2}$
2. 1. 1 :  $\text{H}_3\text{A}$ , 2 :  $\text{H}_2\text{A}^-$ , 3 :  $\text{HA}^{2-}$  et 4 :  $\text{A}^{3-}$   
 2.  $pK_{a1} = 3,1$ ,  $pK_{a2} = 4,8$  et  $pK_{a3} = 6,4$   
 3. (a)  $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 (b)  $[\text{H}_3\text{A}] \approx \text{traces}$ ,  $[\text{H}_2\text{A}^-] = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HA}^{2-}] = 0,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{A}^{3-}] \approx \text{traces}$
3. 1.  $s = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $s' = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 2. (a)  $[\text{I}_{\text{eq}}^-] = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; (b)  $s = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
4. 1.  $pH \geq 2,0$   
 2.  $pH \geq 3,0$   
 3.  $pH \geq 7,0$   
 4. Comparer  $\sqrt[3]{K_s}$  à  $\sqrt{K'_s}$  (échange de 1  $\text{HO}^-$ )
5.  $s = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $pH = 4,6$  ;  $s = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $pH = 8,8$