

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Chapitre 1 : Équilibres acido-basiques

Une solution aqueuse est obtenue par **dissolution** d'une ou plusieurs espèces chimiques (**solutés**, minoritaires) dans l'eau (**solvant**, majoritaire).

Exemples : Dans l'eau de ville, les solutés peuvent être des ions ($\text{Na}_{(aq)}^+$, $\text{Cl}_{(aq)}^-$, $\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$, etc.) ou des gaz ($\text{CO}_{2(aq)}$). Dans une eau sucrée, le soluté est un composé moléculaire, le glucose.

1 Équilibre chimique

1.1 Notion d'équilibre chimique

Lors d'une transformation modélisée par la réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$ (où les ν_i sont les **coefficients stoechiométriques algébriques**), le système passe d'un état initial à un **état final** pour lequel il n'évolue plus. Si les réactifs et les produits coexistent, le système est dans un **état d'équilibre chimique** (l'**avancement** final ξ_f est alors inférieur à l'avancement maximal ξ_{max} , correspondant à la consommation totale du **réactif limitant**).

Attention ! Atteindre un état d'équilibre ne signifie pas que la réaction s'arrête, il s'agit d'un équilibre dynamique. Au niveau microscopique, les réactions directe et indirecte continuent de se produire, mais à vitesses égales.

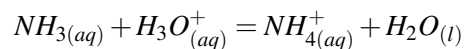
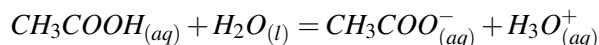
1.2 Constante thermodynamique d'équilibre

La composition d'un système à un instant donné est caractérisée par la valeur des **activités** $a_{i(\phi)}$ des **constituants physico-chimiques** $i_{(\phi)}$ présents dans la solution considérée, où ϕ désigne la phase. L'activité est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état physique de l'espèce considérée :

où $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (resp. $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) est la pression (concentration) standard de référence.

À l'équilibre, la composition du système n'évolue plus : les activités de ses constituants physico-chimiques sont constantes. L'état d'équilibre est caractérisé par la valeur de sa **constante thermodynamique d'équilibre K** à une température donnée (tabulée à 298 K) selon la relation suivante :

Exemples :



1.3 Évolution d'un système chimique

Pour connaître le sens d'évolution d'un système chimique à partir de sa composition initiale, on utilise le **quotient réactionnel Q** qui caractérise la composition d'un système chimique à un instant t donné :

Pour une réaction d'équation donnée, le système évolue spontanément vers un état d'équilibre de façon à ce que la valeur du quotient réactionnel se rapproche de K. Pour savoir dans quel sens évolue un système, il faut comparer Q et K :

Selon la valeur de K, la réaction peut être quantitative ou négligeable. Par exemple, pour une réaction du type $A + B = C + D$, le tableau suivant donne le taux de conversion α en fonction de la valeur de K :

K	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10^1	10^2	10^3	10^4	10^6
α (%)	0,09	0,99	3,1	9,1	24	50	76	91	97	99	99,9

On pourra ainsi considérer que :

- ★ la réaction est **quantitative** si $K > 10^3$ (très favorable aux produits, $\xi \approx \xi_{max}$) ;
- ★ la réaction est **négligeable** si $K < 10^{-3}$ (très peu favorable aux produits, $\xi \approx 0$).

Attention ! Ces critères sont à moduler selon les conditions initiales choisies : une réaction peut être quantitative si $K < 10^3$ mais si un réactif est introduit en large excès (stratégie couramment employée en TP dans le cas de l'estérification par exemple, notion de « déplacement d'équilibre »).

2 Équilibre acido-basique

2.1 Acides et bases de Brönsted

Un **acide de Brönsted** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons.

Une **base de Brönsted** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons.

Attention ! Ne pas confondre avec les acides et bases de Lewis, respectivement accepteur et donneur de doublet non liant. Le borane, BH_3 , porteur d'une lacune électronique sur le bore, ou encore les organomagnésiens sont des acides de Lewis tandis qu'un ion halogénure est une base de Lewis.

Un acide et une base de Brönsted forment un **couple acido-basique, noté acide / base** lorsque :

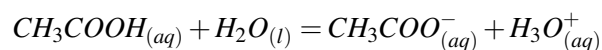
Attention ! L'acide et la base d'un couple sont reliés par une réaction acido-basique consistant en l'échange d'**un seul proton**.

Exemples :

Remarque : Le proton $H^+_{(aq)}$ n'existe pas tel quel en solution aqueuse. Il s'associe à une molécule d'eau pour former l'ion oxonium (hydronium) $H_3O^+_{(aq)}$.

Application 1 : Montrer que l'acide carbonique ($H_2CO_{3(aq)}$) est un diacide et que l'ion phosphate ($PO_{4(aq)}^{3-}$) est une tribase.

Une réaction acido-basique est un échange de proton entre deux couples acide / base :



2.2 Grandeurs caractéristiques

On définit la constante d'acidité K_a comme la constante d'équilibre de la réaction $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$:

L'eau étant acide et base de Brönsted, elle peut réagir sur elle-même selon la réaction d'**autoprotolyse de l'eau** :
 $2 H_2O_{(l)} = H_3O_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$. Sa constante de réaction s'exprime :

On définit alors le **produit ionique de l'eau** $pK_e = -\log(K_e) = 14$

En effet :

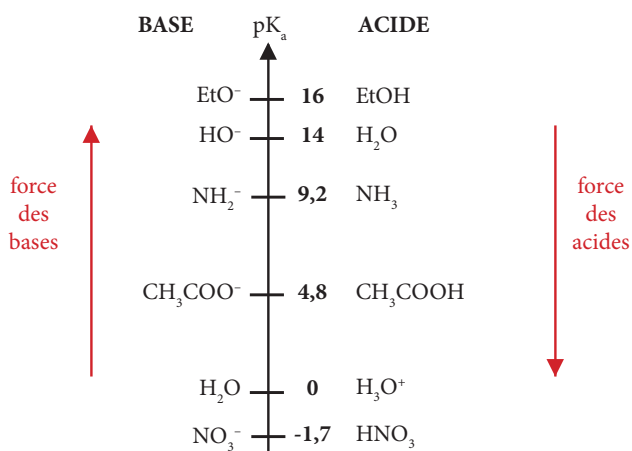
Application 2 : Écrire la constante d'acidité des couples impliquant l'acide nitrique, l'acide éthanoïque et l'ion hydrogénosulfate.

2.3 Force relative des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort qu'il libère plus facilement un proton. Si on considère la réaction acide / base suivante : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$, plus l'acide AH est fort, plus il y a formation de A^- et de H_3O^+ , donc plus l'acide est dissocié. Pour des acides AH et AH' de constantes d'acidité respectives K_a et K'_a , si AH est plus fort que AH', alors :

Donc **plus K_a est grand** (ou plus $pK_a = -\log(K_a)$ est petit), **plus l'acide correspondant est fort et sa base conjuguée est faible**. Symétriquement, une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton, c'est-à-dire que K_a est faible.

Échelle de pK_a :



On peut distinguer trois grands domaines sur l'échelle de pK_a :

- ★ $pK_a < 0$: l'acide est considéré comme totalement dissocié dans l'eau : il n'existe pas dans l'eau et seule sa base conjuguée est présente. Il s'agit d'un **acide fort** et sa base conjuguée est appelée **base indifférente** dans l'eau.

Exemples :

- ★ $pK_a > 14$: la base est considérée comme totalement dissociée dans l'eau : elle n'existe pas dans l'eau et seul son acide conjugué est présent : il s'agit d'une **base forte** et son acide conjugué est appelé **acide indifférent** dans l'eau.

Exemples :

- ★ $0 < pK_a < 14$: l'acide et sa base conjuguée coexistent dans l'eau. Ce sont des **acides** et des **bases faibles**.

On ne peut donc pas comparer la force relative de deux acides forts ou de deux bases fortes dans l'eau puisqu'ils sont transformés quantitativement en H_3O^+ ou HO^- qui sont respectivement l'acide et la base les plus forts dans l'eau. L'eau possède donc un **effet nivelant** de la force des acides et des bases. Néanmoins, dans certains ouvrages on trouve les pK_a de ces couples : ils sont extrapolés suite à une mesure dans un autre solvant.

Application 3 : On dissout du chlorure de sodium dans l'eau : de quoi est composée la solution ? De même pour de l'éthanolate de sodium ? de l'ammoniaque ?

2.4 Diagramme de prédominance

Définition du pH :

Pour un couple acido-basique HA/A^- , on considère qu'à un pH donné :

- ★ si $[HA] > [A^-]$ (resp. $[A^-] > [HA]$), alors l'acide (resp. la base) **prédomine** sur la base (resp. l'acide) ;
- ★ si $[HA] > 10 \times [A^-]$ (resp. $[A^-] > 10 \times [HA]$), alors l'acide (resp. la base) **est majoritaire** devant la base (resp. l'acide).

Relation de Henderson :

Diagramme de prédominance :

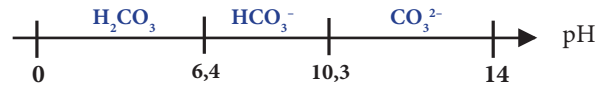
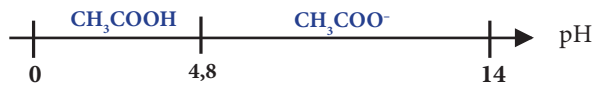
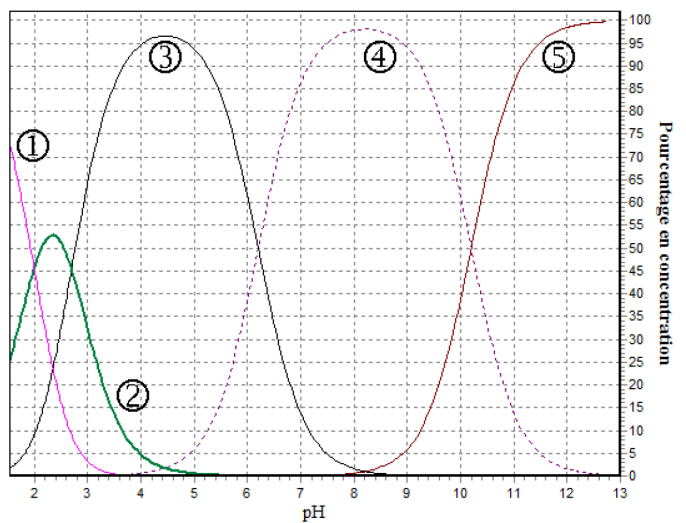


Diagramme de distribution (ou de répartition) :

Application 4 : On donne ci-dessous le diagramme de distribution de l'EDTA, un quadriacide noté H_4Y .

1. Attribuer à chaque courbe l'espèce associée.
2. Déterminer le pK_a de chaque couple.
3. Pour quel domaine de pH a-t-on plus de 95% de HY^{3-} ?
4. Pourquoi la courbe 2 n'atteint-elle jamais 100% ?



2.5 Prédiction du sens d'une réaction acido-basique

Dans un mélange d'acides et de bases, la réaction thermodynamiquement la plus favorable à la formation de produits correspond à la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

2.5.1 Cas où $pK_{a2} < pK_{a1}$

Axe en pK_a :

Diagramme de prédominance :

Constante de réaction :

Remarque : Pour une réaction entre un acide et une base, la constante d'équilibre s'écrit $10^{pK_{a\text{ base}} - pK_{a\text{ acide}}}$.

2.5.2 Cas où $pK_{a1} < pK_{a2}$

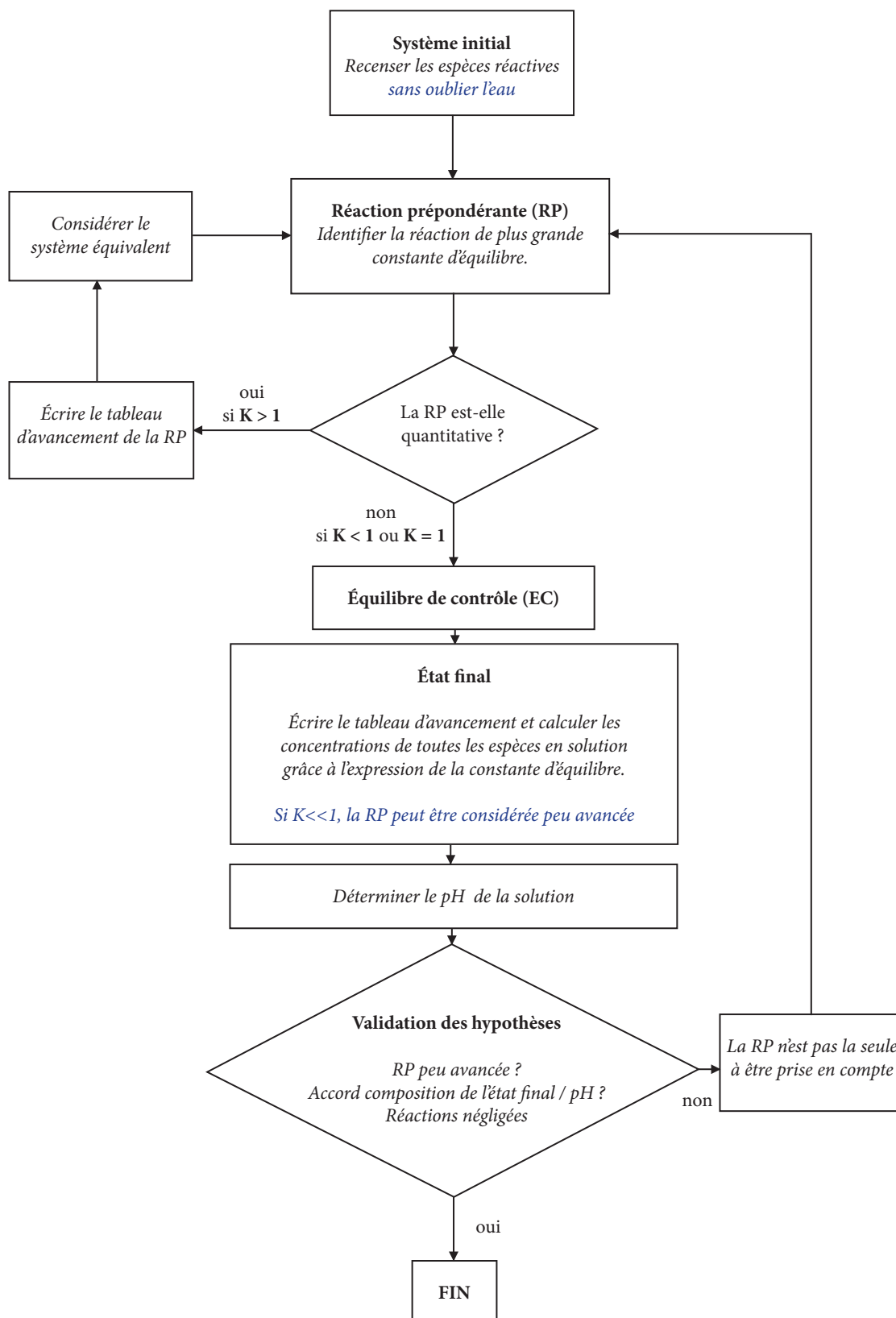
Application 5 : Adapter la schématisation et le raisonnement dans le cas où $pK_{a1} < pK_{a2}$

2.5.3 Règle du gamma

Application 6 :

1. Dans un bécher, on mélange 0,10 mol d'ammoniaque et 0,10 mol d'acide acétique. Que se passe-t-il ?
2. On dissout 0,10 mol d'acétate d'ammonium dans un bécher d'eau. Que se passe-t-il ?

2.6 Méthode de la Réaction Prépondérante (RP)



Exemples :

Solution d'acide fort ou de base forte Lorsqu'une espèce forte est introduite dans le milieu, il est équivalent de la remplacer par H_3O^+ si c'est un acide ou HO^- si c'est une base.

★ Solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

★ Solution d'amidure de sodium à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

Solution d'acide faible ou de base faible

★ Solution d'acide acétique à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

★ Solution d'ammoniaque à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

Solution d'un ampholyte Solution d'hydrogénocarbonate à la concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne : $pK_{a1} = pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,3$ et $pK_{a2} = pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$.

Solution d'un acide faible et de sa base conjuguée Solution d'acide éthanoïque de concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'acétate de sodium de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Leçons en lien avec ce chapitre :

- LC 4 : Acides et bases
- LC 7 : Évolution spontanée d'un système chimique
- LC 20 : Détermination de constantes d'équilibre
- LC 22 : Évolution et équilibre chimique