



CHIMIE GENERALE

Ch 2 : Equilibres en solution aqueuse

Odile Dechy-Cabaret
Formation à distance

OBJECTIFS

- Relier le pK_a d'un couple acide / base aux grandeurs thermodynamiques.
- Savoir établir les diagrammes de prédominance
- Prévoir le sens des réactions acide-base.
- Savoir calculer le pH d'une solution d'un acide, d'une base ou d'un mélange
- Savoir utiliser les constantes de formation des complexes
- Savoir établir les diagrammes de prédominance
- Savoir déterminer la composition à l'équilibre d'un mélange siège de complexations compétitives
- Savoir étudier l'influence du pH sur la complexation
- Savoir calculer la solubilité
- Savoir calculer et utiliser un produit de solubilité
- Savoir étudier l'influence du pH, de la complexation sur la solubilité
- Connaître l'effet d'ion commun

Ch 2 : Equilibres en solution aqueuse.

1. Phénomènes acido-basiques.

- 1.1. Définitions.
- 1.2. Équilibres en solution aqueuse.
- 1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse
- 1.4. Calcul de pH

2. Complexation.

- 2.1. Définition.
- 2.2. Stabilité des complexes.
- 2.3. Complexations compétitives.
- 2.4. Complexation et pH.

3. Précipitation.

- 3.1. Solubilité et produit de solubilité.
- 3.2. Déplacement des équilibres de précipitation.
- 3.3. Précipitations compétitives.
- 3.4. Précipitation et pH.
- 3.5. Précipitation et complexation.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.1. Définitions.

1.1.1. Acide et base de Brönsted

Selon le chimiste danois J. N. Brönsted (1923) :

Acide = espèce moléculaire ou ionique susceptible de **céder un proton H^+** ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.

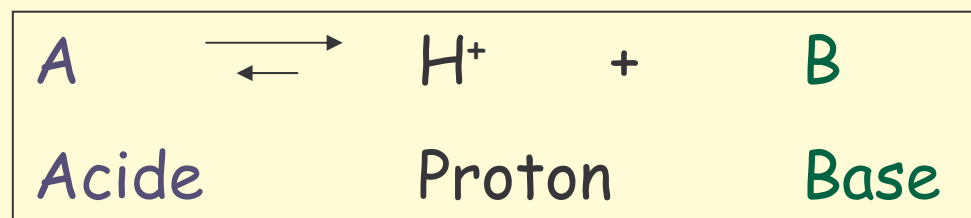
Base = espèce moléculaire ou ionique susceptible de **capter un proton H^+** .

Attention ! Un proton n'existe pas à l'état libre en solution : il est fixé par une molécule d'eau pour donner l'ion oxonium ou hydronium H_3O^+

1. Phénomènes acido-basiques.

1.1. Définitions.

A tout acide A, la définition associe une base B selon le schéma formel :



Possibilité de passage réciproque de A à B et de B à A
par **transfert de proton**

= Acide et Base conjugués.

Couple Acide / Base noté A / B

1. Phénomènes acido-basiques.

1.1. Définitions.

1.1.2. pH d'une solution :

Toute solution aqueuse peut être caractérisée par son pH défini pour une solution diluée par :

$$\text{pH} = - \log ([\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ)$$

Avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ = concentration en ions hydronium notée h

c° = concentration de référence égale à 1 mol.L⁻¹

Par simplification on écrira par la suite :

$$\text{pH} = - \log ([\text{H}_3\text{O}^+]) = - \log h$$

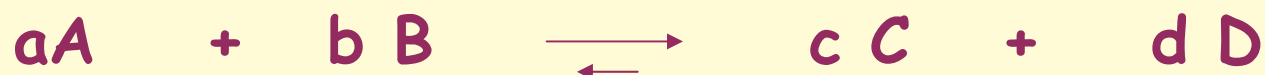
avec h nécessairement exprimée en mol.L⁻¹

1. Phénomènes acido-basiques.

1.2. Equilibres en solution aqueuse

1.2.1. Rappel : la Loi d'action des masses

Tout équilibre chimique faisant intervenir les espèces A, B, C et D en solution diluée, selon l'équation bilan :



peut être caractérisé, à une température donnée par une constante d'équilibre K° liée aux concentrations molaires par la **loi d'action des masses** (relation de Guldberg et Waage) :

$$K^\circ = ([C]/c^\circ)^c \cdot ([D]/c^\circ)^d / ([A]/c^\circ)^a \cdot ([B]/c^\circ)^b$$

Où c° = concentration de référence égale à 1 mol.L⁻¹

$$\text{Soit } K^\circ = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b \quad \underline{K^\circ \text{ est sans dimension}} \quad 7$$

Où les concentrations sont exprimées en mol.L⁻¹

1. Phénomènes acido-basiques.

1.2. Equilibres en solution aqueuse

1.2.2. Prédominance des espèces

Espèce majoritaire

Y est majoritaire (prédominante) devant X si $[X] \leq [Y] / 10$

X peut alors être négligée devant Y

Espèce ultramajoritaire

si $[X] \leq [Y] / 100$

X est alors ultraminoritaire et Y ultramajoritaire

1. Phénomènes acido-basiques.

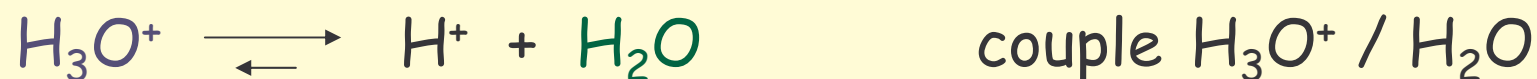
1.2. Equilibres en solution aqueuse

1.2.3. Autoprotolyse de l'eau

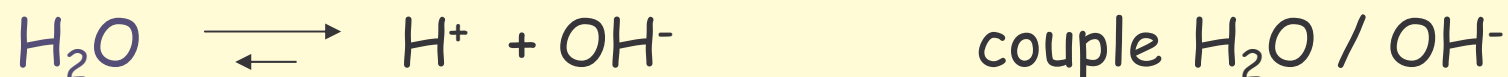
Définition : Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un **ampholyte** ; on dit aussi qu'elle est **amphotère**.

L'eau est un ampholyte :

C'est la base conjuguée de l'ion hydronium H_3O^+



C'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde OH^-

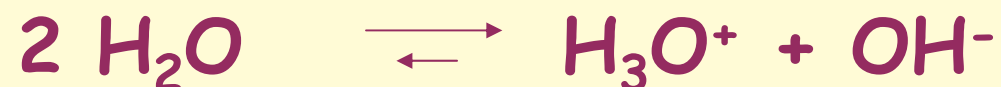


1. Phénomènes acido-basiques.

1.2. Equilibres en solution aqueuse

1.2.3. Autoprotolyse de l'eau

Dans une solution aqueuse, l'eau et les ions hydroxyde et hydronium sont en équilibre :



Cet équilibre est appelée **autoprotolyse** de l'eau.

Il est caractérisé par la constante d'équilibre K_e , appelée **produit ionique de l'eau** :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

On définit également pK_e par :

$$pK_e = -\log K_e = 14,0 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

1. Phénomènes acido-basiques.

1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

1.3.1. Mise en solution d'un acide ou d'une base

Dans l'eau on distingue trois types de couples AH / A^- :

- AH est un **acide fort** dans l'eau : **il se dissocie totalement** et sa base conjuguée est dite indifférente
- AH est un acide **indifférent** dans l'eau : sa **base** conjuguée est **forte**, elle se dissocie totalement dans l'eau.
- AH et A^- ont des réactions limitées avec l'eau : on parle d'**acide faible** et de **base faible** conjugués, en équilibre dans l'eau.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

1.3.2. Constante d'acidité et de basicité

Dans le cas des couples **Acide faible / Base faible**, il est possible de caractériser la réaction de AH ou de A⁻ avec l'eau par une constante d'équilibre.

Lors de la mise en solution dans l'eau de l'acide faible AH, la réaction qui se produit est :



En solution suffisamment diluée, la constante de cet équilibre, appelée **constante d'acidité** s'écrit :

$$K_a = [\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$$

Rq : K_a est sans dimension (cf. 1.2.1.)

On définit aussi : **pK_a = - log K_a**

1. Phénomènes acido-basiques.

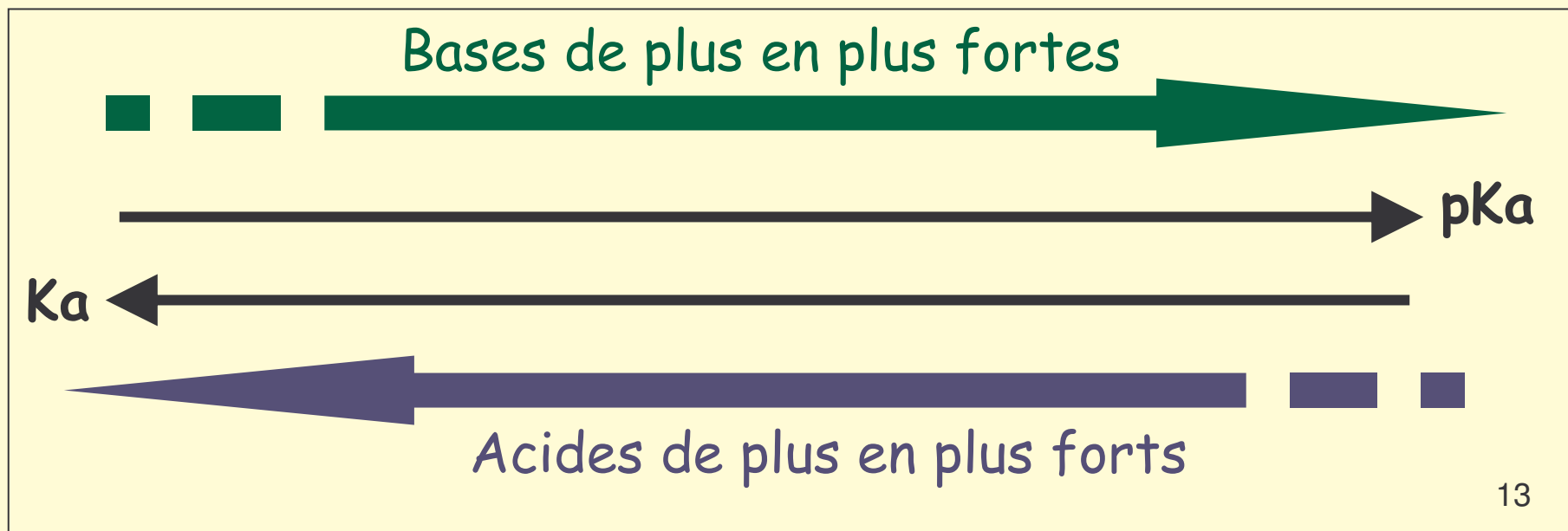
1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

1.3.2. Constante d'acidité et de basicité

L'acidité est proportionnelle à K_a !

L'acidité est **inversement** proportionnelle à pK_a !

Soit : plus pK_a est grand, plus la base est forte et plus l'acide conjugué est faible.



1. Phénomènes acido-basiques.

1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

1.3.3. Classement des couples dans l'eau

L'ion hydronium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

Tous les acides forts, en solution aqueuse, sont plus forts que l'acide H_3O^+ . La réaction de tout acide fort avec l'eau étant totale, il n'est pas possible de classer les acides forts dans l'eau : on dit que **l'eau nivelle les acides forts**.

De même, l'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. **L'eau nivelle les bases fortes**.

Rq : les acides forts et les bases fortes peuvent être classés dans d'autres solvants que l'eau.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

1.3.4. Diagrammes de prédominance

Tout couple acide / base faible est caractérisé par sa constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{base}].[H_3O^+]}{[\text{acide}]}$.

En utilisant les définitions du pH et du pKa, il vient :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log ([\text{base}]/[\text{acide}])$$

- Si $\text{pH} = \text{pKa}$, $[\text{acide}] = [\text{base}]$

- Si $\text{pH} < \text{pKa}$, $[\text{base}] < [\text{acide}]$

l'acide est l'espèce prédominante

- Si $\text{pH} > \text{pKa}$, $[\text{acide}] < [\text{base}]$

la base est l'espèce prédominante

1. Phénomènes acido-basiques.

1.3. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

1.3.4. Diagrammes de prédominance

Diagramme de prédominance à 10 %

On admet que A^- est négligeable devant AH si $[A^-] \leq [AH] / 10$ ie si $pH \leq pK_a - 1$

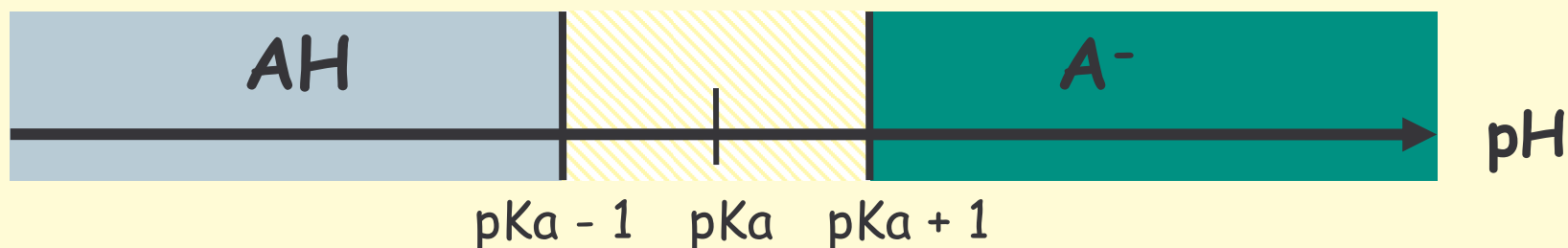
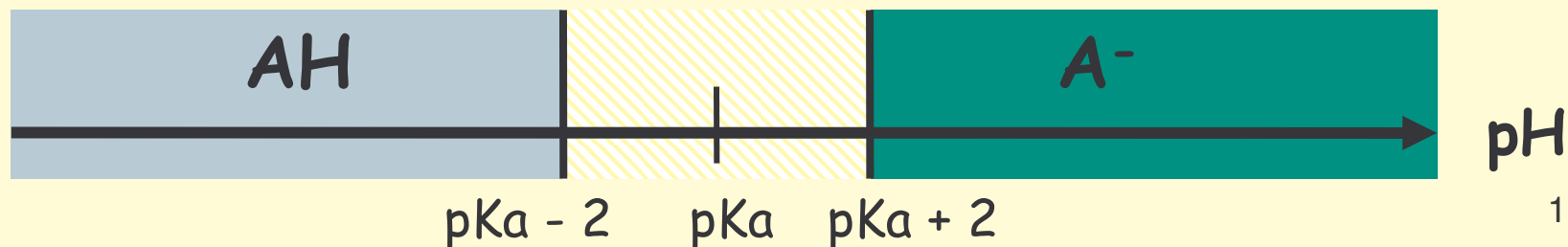


Diagramme de prédominance à 1 %

On admet que A^- est négligeable devant AH si $[A^-] \leq [AH] / 100$ ie si $pH \leq pK_a - 2$



1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.1. Méthode de résolution

But des problèmes acide / base :

Soit un milieu qui contient plusieurs acides et bases :

Quel est le pH du milieu ?

Quelles sont les concentrations des espèces présentes ?

Deux méthodes différentes :

- méthode déductive
- méthode de la réaction prépondérante

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.1. Méthodes de résolution

Méthode déductive :

- Faire l'inventaire des n espèces moléculaires ou ioniques présentes dans le milieu (leurs concentrations constituent les n inconnues)
- Reconnaître leur caractère acide, basique, amphotère ou indifférent.
- En déduire les réactions acido-basiques du milieu.
- Écrire n relations mathématiques liant les concentrations des n espèces en utilisant :
 - La loi d'action de masse appliquée à tous les équilibres
 - L'électroneutralité de la solution
 - La conservation de la matière
- Résoudre le système de n équations à n inconnues en faisant éventuellement des approximations.
- Vérifier la validité des approximations faites.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

Méthode de la réaction prépondérante :

- Faire l'inventaire des n espèces moléculaires ou ioniques présentes dans le milieu (leurs concentrations constituent les n inconnues).
- Reconnaître leur caractère acide, basique, amphotère ou indifférent.
- En déduire les réactions acido-basiques du milieu et calculer leur $K(T)$.
- Ne tenir compte que des réactions qui ont une influence non négligeable sur le pH du milieu en appliquant ces trois critères :
 - La réaction de constante d'équilibre K_1 est prépondérante devant celle de constante d'équilibre K_2 si $K_1/K_2 \geq 10^3$ ou 10^4 .
 - Pour une réaction, si $K \geq 10^3$ ou 10^4 : la réaction est totale dans le sens direct.
 - Pour une réaction, si $K \leq 10^3$ ou 10^4 : la réaction est totale dans le sens indirect.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

Choix de la méthode :

Méthode déductive systématique mais longue et complexe.



Méthode de la réaction prépondérante privilégiée

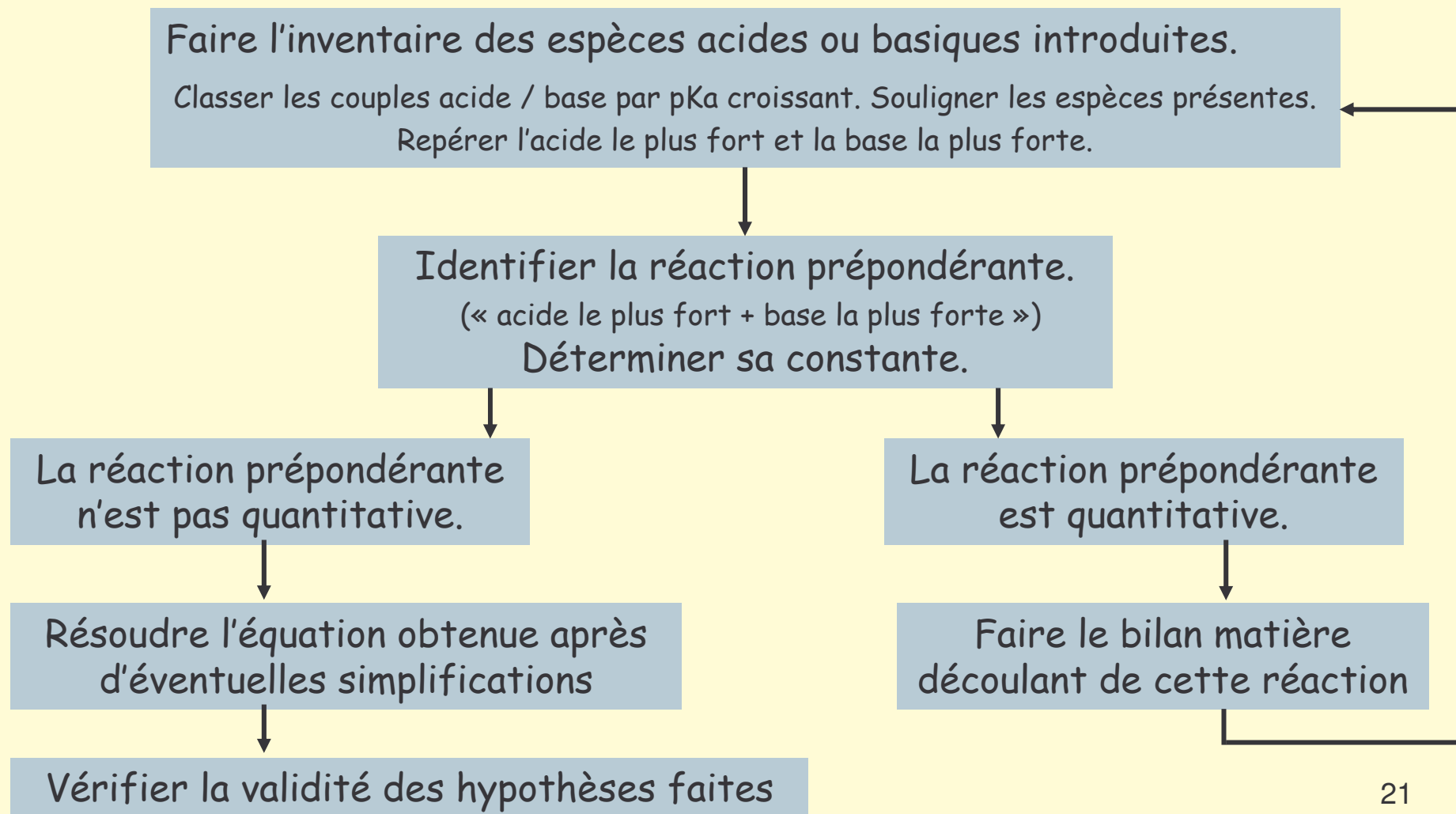
En pratique : la composition finale d'un système obtenu à partir de mélange d'espèces acides et/ou basiques résulte de la **superposition** de plusieurs réactions.

Mais pour déterminer, par le calcul, l'état final du système, nous admettrons qu'il peut être considéré comme le résultat d'une **succession de réactions** faisant intervenir les espèces initialement introduites ou apparues lors de ces réactions.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

Schématisation de la méthode de la réaction prépondérante :



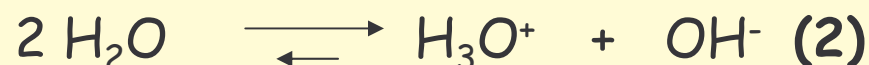
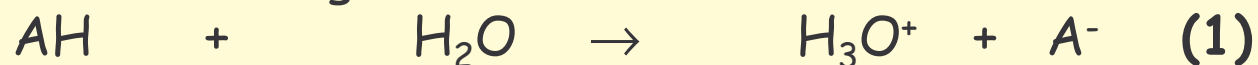
1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.2. pH d'une solution d'acide fort

Soit une solution d'un monoacide fort HA (HCl par exemple), à la concentration c .

La solution est le siège de deux réactions :



En négligeant l'autoprotolyse de l'eau (2), la réaction (1) est prépondérante ;

(1) est quantitative : d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = h = c$

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

Cette relation, indépendante de la nature de l'acide fort
est valable si $\text{pH} \leq 6,5$

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.2. pH d'une solution d'acide fort (suite)

Cas où l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable :

Si $\text{pH} \geq 6,5$ soit ici si $c \leq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

En d'autres termes : la quantité d' H_3O^+ produite par la réaction (2), notée $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$, n'est pas négligeable devant celle produite par la réaction (1), notée $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$.

Donc la quantité totale d' H_3O^+ est donnée par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

Or quels que soient les avancements des réactions (1) et (2) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{A}^-] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{OH}^-]$$

Donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ soit encore $h = c + K_e/h$

Soit $h^2 - c.h - K_e = 0$ dont $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive.

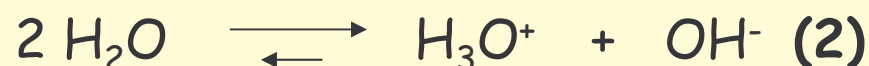
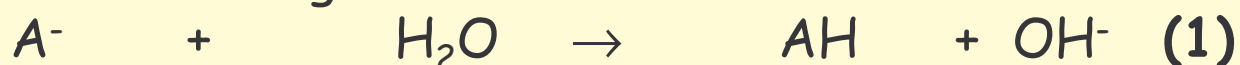
1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.3. pH d'une solution de base forte

Soit une solution d'une monobase forte A^- (l'ion alcoolate RO^- par exemple), à la concentration c .

La solution est le siège de deux réactions :



En négligeant l'autoprotolyse de l'eau (2), la réaction (1) est prépondérante ;

(1) est quantitative : d'où $[H_3O^+] = K_e / [OH^-] = K_e / c$

$$pH = pK_e + \log c$$

Cette relation, indépendante de la nature de la monobase forte
est valable si $pH \geq 7,5$

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.3. pH d'une solution de base forte (suite)

Cas où l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable :

Si $\text{pH} \leq 7,5$ soit ici si $c \leq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

En d'autres termes : la quantité d' OH^- produite par la réaction (2), notée $[\text{OH}^-]_2$, n'est pas négligeable devant celle produite par la réaction (1), notée $[\text{OH}^-]_1$.

Donc la quantité totale d' OH^- est donnée par :

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2$$

Or quels que soient les avancements des réactions (1) et (2) :

$$[\text{OH}^-]_1 = [\text{AH}] \text{ et } [\text{OH}^-]_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Donc $[\text{OH}^-] = [\text{AH}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit encore $K_e/h = c + h$

Soit $h^2 + c.h - K_e = 0$ dont $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.4. pH d'une solution d'acide faible

Soit une solution d'un monoacide faible HA (l'acide nitreux HNO_2 par exemple), à la concentration c . Appliquons la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer le pH de la solution.

On classe les couples par ordre de pK_a :

Acides	H_3O^+	HA	H_2O	
				$\rightarrow pK_a$
	0	pK_a	14	
Bases	H_2O	A^-	OH^-	

On fait le bilan des espèces présentes en solution initialement :
acides = HA et H_2O par force décroissante
bases = H_2O

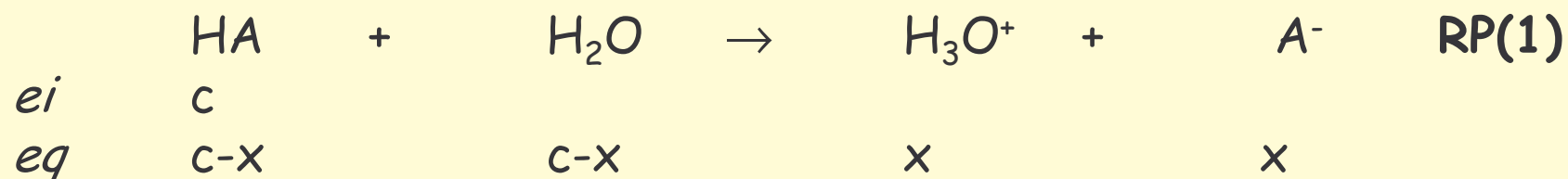
On écrit la réaction prépondérante RP (1) : réaction entre la base la plus forte H_2O et l'acide le plus fort HA présents dans le milieu. 26

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.4. pH d'une solution d'acide faible (suite)

Sa constante d'équilibre est : $K(1) = [A^-][H_3O^+]/[HA] = K_a = 10^{-pK_a}$



Deux cas se présentent alors :

Cas où HA est relativement faible et / ou peu dilué :

Alors sa dissociation est très limitée ie $x \ll c$

Donc $[HA] = c-x \approx c$ et $K_a = [A^-][H_3O^+]/[HA] \approx h^2/c$ d'où $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c)$

Cas où HA est relativement fort et / ou dilué :

Alors sa dissociation est importante

Donc $[HA] = c-x$ et $K_a = [A^-][H_3O^+]/[HA] = h^2/(c-h)$ d'où $h^2 + K_a.h - K_a.c = 0$

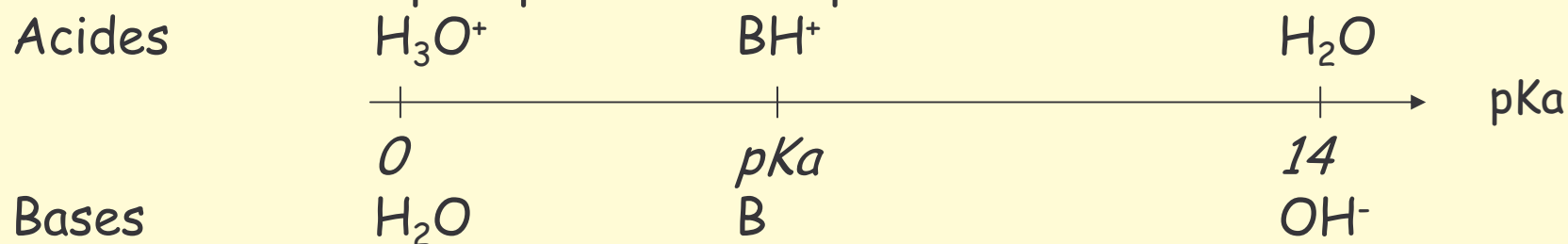
1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.5. pH d'une solution de base faible

Soit une solution d'une monobase faible B (l'ammoniac NH_3 par exemple), à la concentration c . Appliquons la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer le pH de la solution.

On classe les couples par ordre de pK_a :



On fait le bilan des espèces présentes en solution initialement :

acides = H_2O

bases = B et H_2O par force décroissante

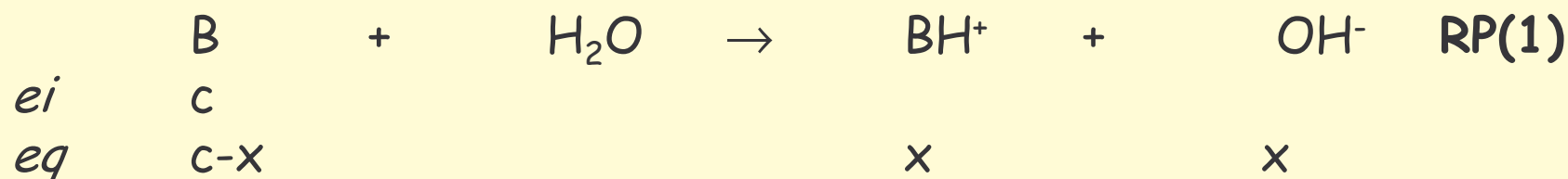
On écrit la réaction prépondérante RP (1) : réaction entre la base la plus forte B et l'acide le plus fort H_2O présents dans le milieu.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.5. pH d'une solution de base faible (suite)

Sa constante d'équilibre est : $K(1) = [BH^+][OH^-]/[B] = K_a/K_e = 10^{(pK_e - pK_a)}$



Deux cas se présentent alors :

Cas où B est relativement faible et / ou peu dilué :

Alors sa protonation est très limitée ie $x \ll c$

Donc $[B] = c - x \approx c$ et $[BH^+] = K_e/h$

donc $K_a = [B][H_3O^+]/[BH^+] \approx c.h^2/K_e$ d'où

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log c)$$

Cas où B est relativement fort et / ou dilué :

Alors sa protonation est importante

Donc $[B] = c - x$ et $[BH^+] = [OH^-] = w$

$K_a/K_e = [BH^+][OH^-]/[B] = w^2/(c - w)$ d'où

$$K_e w^2 + K_a w - K_a c = 0$$

$$\text{Avec } h = K_e/w$$

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.6. pH d'une solution d'un ampholyte

Soit une solution d'un ampholyte HA^- de concentration apportée c . HA^- est la base du couple $\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-$ (pK_{a1}) et l'acide du couple $\text{HA}^- / \text{A}^{2-}$ (pK_{a2}). Appliquons la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer le pH de la solution.

On classe les couples par ordre de pK_a :

Acides	H_3O^+	H_2A	HA^-	H_2O	
					→ pKa
	0	pK_{a1}	pK_{a2}	14	
Bases	H_2O	HA^-	A^{2-}	OH^-	

On fait le bilan des espèces présentes en solution initialement :

acides = HA^- et H_2O par force décroissante

bases = HA^- et H_2O par force décroissante

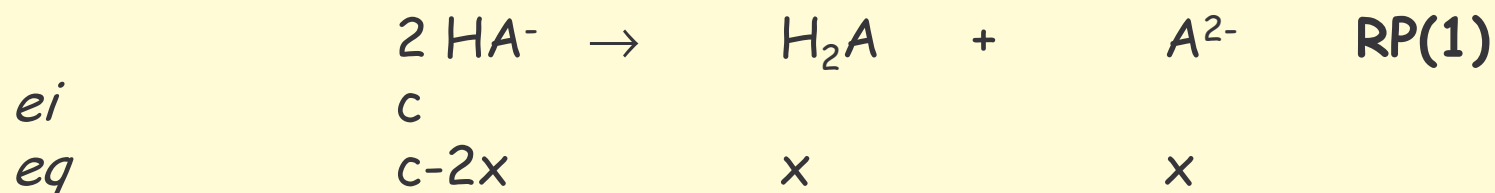
On écrit la réaction prépondérante RP **(1)** : réaction entre la base la plus forte HA^- et l'acide le plus fort HA^- présents dans le milieu.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.6. pH d'une solution d'un ampholyte (suite)

Sa constante d'équilibre est : $K(1) = [H_2A][A^{2-}]/[HA^-]^2 = K_{a2}/K_{a1}$



RP(1) est la réaction prépondérante : elle impose le pH de la solution.

Son bilan donne $[H_2A] = [A^{2-}]$

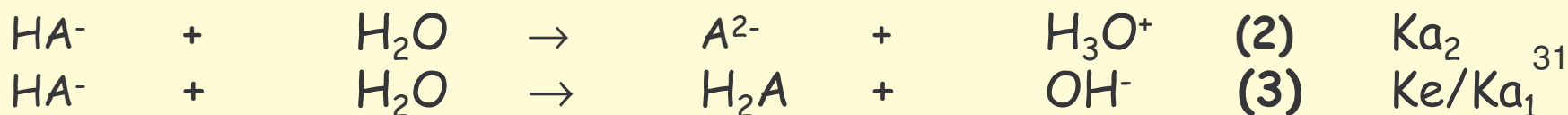
Donc $K_{a2}.K_{a1} = h.[A^{2-}]/[HA^-] \cdot h.[HA^-]/[H_2A] = h^2.[A^{2-}]/[H_2A] = h^2$

D'où

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Rq 1 : dans ce cas le pH ne dépend pas de la concentration de la solution.

Rq 2 : Dans les cas où **RP(1)** n'est pas la seule réaction à considérer, il faut prendre en compte une des réactions de HA^- sur l'eau :



1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

Bilan : Récapitulatif des calculs de pH les plus courants

Valable pour $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < c < 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
ie autoprotolyse de l'eau négligeable et solutions diluées

	ACIDE	BASE
fort	$\text{pH} = -\log c$	$\text{pH} = \text{pK}_e + \log c$
faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log c)$

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

Ampholyte pour lequel la réaction d'autoprotolyse est la RP.

1. Phénomènes acido-basiques.

1.4. Calcul de pH

1.4.7. pH d'un mélange quelconque

La méthode de la réaction prépondérante décrite et appliquée précédemment peut être généralisée à tout mélange :

- acide fort et acide faible
- base forte et base faible
- polyacide ou polybase
- acide et base faibles conjugués
- acide et base faibles non conjugués
- mélanges quelconques