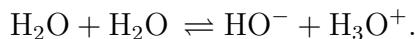


03. Acido-basicité et précipitation

PARTIE 1 : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Réactions acido-basiques

- Un acide est une entité chimique (molécule ou ion) capable de céder un proton H^+ , tandis qu'une base est une entité capable d'en capter un. Ces deux entités sont reliées au sein d'un couple acide/base AH/A^- , défini par la demi-équation $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$.
- Un polyacide est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons H^+ .
- Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un ou plusieurs protons entre une base et un acide : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$.
- Certaines espèces dites amphotères, peuvent se comporter à la fois comme un acide et comme une base dans deux couples différents. L'eau en est l'exemple principal, intervenant dans les couples H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .
- L'eau subit une réaction d'autoprotolyse :



La constante d'équilibre associée est le produit ionique de l'eau K_e :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{(C^\circ)^2} = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}); \quad pK_e = -\log K_e = 14.$$

Ainsi, dans toute solution aqueuse, les concentrations des ions H_3O^+ et HO^- sont liées. La connaissance de l'une permet, à l'aide de cette relation, de déterminer l'autre.

Potentiel hydrogène

- Toute solution aqueuse contenant des ions hydronium (oxonium) peut être caractérisée par son potentiel hydrogène (pH), grandeur sans dimension définie par

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^\circ}; \quad [H_3O^+] = C^\circ \cdot 10^{-pH}.$$

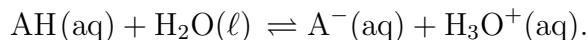
- Selon la valeur du pH, une solution aqueuse ($\text{à } 25^\circ\text{C}$) est dite :

- acide si $0 \leq pH < 7$ (les ions H_3O^+ sont majoritaires);
- neutre si $pH = 7$ (il y a autant d'ions H_3O^+ que d'ions HO^-);
- basique si $7 < pH \leq 14$ (les ions HO^- sont majoritaires).

Pour une solution neutre, on déduit du produit ionique de l'eau que $[H_3O^+] = \sqrt{K_e}$, d'où la valeur $pH = 7$.

Constante d'acidité

- Lorsqu'un acide AH est mis en solution, il réagit avec l'eau selon l'équilibre



Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre, nommée constante d'acidité

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot C^\circ}.$$

- Par analogie avec le pH, on définit le pK_A du couple AH/A^- par la relation

$$pK_A = -\log K_A.$$

- Les couples de l'eau servent de références sur l'échelle des pK_A :

- $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $K_A = 1$ donc $pK_A = 0$;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $K_A = 10^{-14}$ donc $pK_A = 14$.

Force des acides et des bases

- Certains acides réagissent totalement avec l'eau en libérant des protons H^+ , ce sont des acides forts. La réaction est alors totale (\rightarrow). Cela correspond à un K_A très grand et un pK_A négatif.
Exemple : solution d'acide chlorhydrique HCl .
- Un acide est faible en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau n'est pas totale (\rightleftharpoons). Le taux d'avancement τ est strictement inférieur à 1.
Exemple : acide éthanoïque CH_3COOH .
- Certaines bases réagissent totalement avec l'eau en libérant des ions hydroxyde HO^- (aq), ce sont des bases fortes. La réaction est alors totale.
Exemple : hydroxyde de sodium NaOH(s) .

Echelle des pK_A

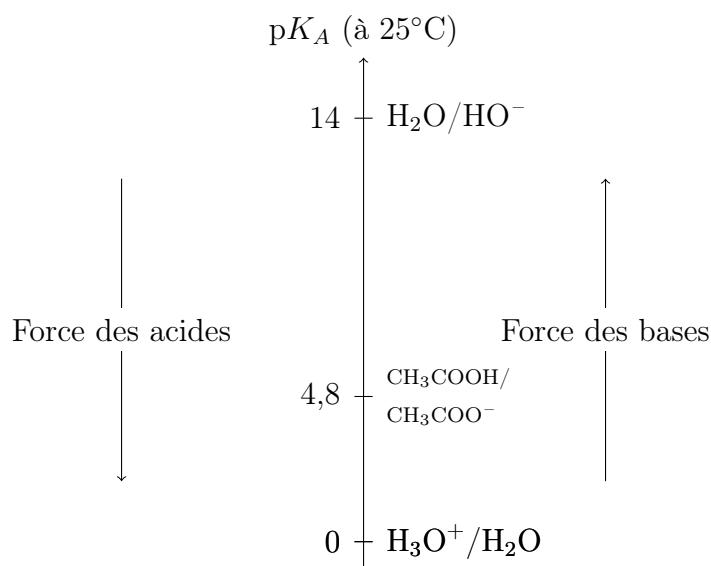


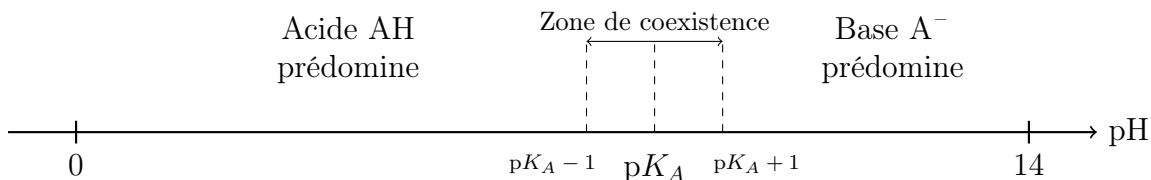
Diagramme de prédominance

- Une relation fondamentale lie le pH au pK_A et aux concentrations des espèces du couple :

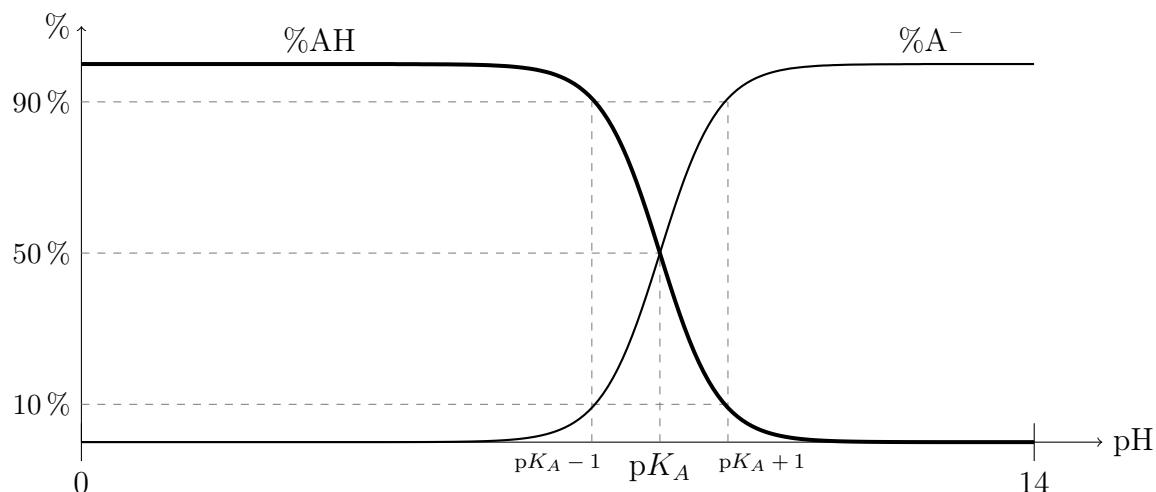
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}.$$

- Cette relation permet d'établir le diagramme de prédominance :

- $\text{pH} = \text{p}K_A \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{AH}]$ (équipartition des espèces) ;
- $\text{pH} < \text{p}K_A \Rightarrow [\text{AH}] > [\text{A}^-]$ (l'acide prédomine) ;
- $\text{pH} > \text{p}K_A \Rightarrow [\text{A}^-] > [\text{AH}]$ (la base prédomine).



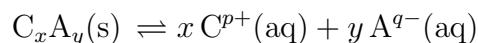
Courbes de distribution en fonction du pH :



PARTIE 2 : RÉACTIONS DE DISSOLUTION ET DE PRÉCIPITATION

Précipitation et dissolution

- Un précipité est un solide formé au sein d'une phase aqueuse et en équilibre avec celle-ci.
Une solution en présence de son précipité est dite saturée.
- La précipitation correspond à la formation du solide par réaction entre des ions en solution.
La dissolution est la réaction inverse (le solide se dissocie en ions).
- L'équilibre de dissolution d'un solide ionique $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ s'écrit :



Produit de solubilité

- Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique ne dépendant que de la température, le produit de solubilité K_s :

$$K_s = [\text{C}^{p+}]_{\text{eq}}^x \cdot [\text{A}^{q-}]_{\text{eq}}^y$$

Note : les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et divisées par $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (souvent omis pour alléger l'écriture).

- On définit le $\text{p}K_s$ par la relation : $\text{p}K_s = -\log K_s$.

Solubilité et lien avec le produit de solubilité

- La solubilité, notée s , est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution (unité : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

- Le lien entre s et K_s dépend de la stœchiométrie du sel.
- Exemple pour un sel de type Ag_2SO_4 (stœchiométrie 2 : 1) : L'équation de dissolution est $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. À l'équilibre, si s mol de solide sont dissoutes par litre, on a :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = 2s$$

On injecte ces valeurs dans l'expression du K_s :

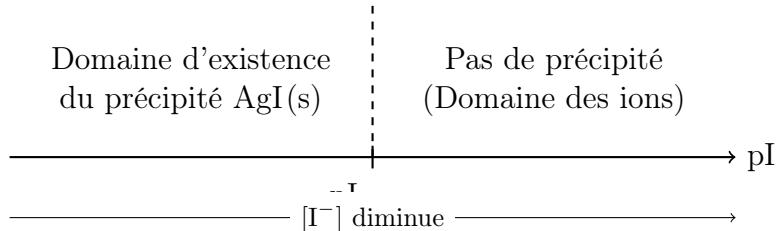
$$K_s = (2s)^2 \times (s) = 4s^3 \quad \Rightarrow \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Conditions de précipitation

- Pour prévoir si un précipité se forme, on calcule le quotient de réaction initial Q_i associé à l'équation de dissolution et on le compare à K_s :
 - Si $Q_i < K_s$: la solution est insaturée. Le solide ne se forme pas (ou s'il était présent, il se dissout totalement).
 - Si $Q_i = K_s$: la solution est saturée. Le solide et les ions dissous sont en équilibre.
 - Si $Q_i > K_s$: il y a précipitation. Le système évolue hors équilibre jusqu'à ce que les concentrations diminuent suffisamment pour vérifier la condition d'équilibre ($Q = K_s$).

Domaine d'existence d'un précipité

- On peut représenter le domaine d'existence d'un solide en fonction de la grandeur $pL = -\log[L]$ (où L est l'un des ions constitutifs).
- À la frontière d'apparition du précipité, l'équilibre est tout juste atteint ($Q = K_s$).
- Exemple : diagramme d'existence de $\text{AgI}(\text{s})$ en fonction de $pI = -\log[I^-]$.



Plus pI est faible, plus la concentration en ions iodure $[I^-]$ est élevée, ce qui favorise la formation du précipité.