

05. Acido-basité et Précipitation*Document en cours de production.***Réactions acido-basiques**

- Selon la théorie de Brønsted, un acide est une entité 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 noté AH/A^- , défini par la demi-équation protonique :



Le proton H^+ n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, il est solvaté par l'eau pour former l'ion hydronium (ou oxonium) H_3O^+ .

- Une réaction acido-basique correspond au transfert d'un proton de l'acide d'un couple 1 vers la base d'un couple 2.
- Certaines espèces, nommées ampholytes (ou espèces amphotères), peuvent se comporter à la fois comme un acide et comme une base. L'eau en est l'exemple principal, intervenant dans les couples H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .

Le pH et les constantes d'équilibre

- Le potentiel hydrogène (pH) est défini pour une solution diluée par :

$$pH = -\log \left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ} \right)$$

où $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Inversement, on a $[H_3O^+] = C^\circ \cdot 10^{-pH}$.

- L'eau subit une réaction d'autoprotolyse :

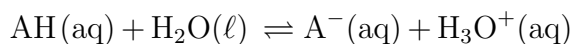


La constante d'équilibre associée est le produit ionique de l'eau K_e :

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

On définit également le $pK_e = -\log K_e = 14$.

- La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau :



Elle s'exprime par :

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

On définit le $pK_A = -\log K_A$.

- La relation liant pH et pK_A est fondamentale :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

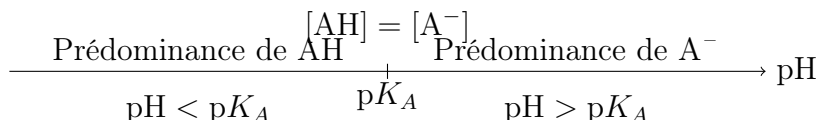
Force des acides et des bases

- Un acide est dit fort s'il réagit totalement avec l'eau. Sa réaction de dissociation est totale (\rightarrow). Dans ce cas, le pH est directement lié à la concentration C en acide apporté : $pH = -\log C$ (pour un monoacide). Dans l'échelle des pK_A , les acides forts ont un $pK_A \leq 0$ (limité par le couple H_3O^+/H_2O).
- Un acide est dit faible si sa réaction avec l'eau est équilibrée (\rightleftharpoons). La dissociation est partielle.

- De manière analogue, une base forte réagit totalement avec l'eau pour former des ions HO^- , imposant un $\text{pH} = 14 + \log C$. Les bases fortes ont un $\text{p}K_A \geq 14$.
- L'eau exerce un effet de nivellement : l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau est H_3O^+ et la base la plus forte est HO^- .

Prédominance et distribution

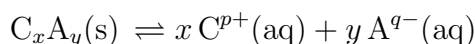
- Le diagramme de prédominance permet de visualiser l'espèce majoritaire en fonction du pH de la solution.



- Si l'écart entre le pH et le $\text{p}K_A$ est supérieur à 1, l'une des espèces est majoritaire à plus de 90 % (approximativement).

Équilibres de précipitation

- La dissolution d'un solide ionique C_xA_y dans l'eau correspond à l'équilibre :



- Cet équilibre est caractérisé par le produit de solubilité K_s , qui ne dépend que de la température :

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

On note souvent $\text{p}K_s = -\log K_s$.

- Pour prévoir l'état du système, on calcule le quotient de réaction Q :
 - Si $Q < K_s$: la solution est insaturée, il n'y a pas de solide, tous les ions restent en solution.
 - Si $Q = K_s$: la solution est saturée, l'équilibre hétérogène existe (présence possible de solide et d'ions à la saturation).
 - Si $Q > K_s$: le système est hors équilibre. Il y a précipitation du solide jusqu'à ce que Q redescende à la valeur de K_s ou que l'un des ions soit totalement consommé.
- Le domaine d'existence d'un précipité peut être représenté en fonction de variables comme le cologarithme de la concentration d'un ion (pAg , pCl , etc.) ou le pH (pour les hydroxydes métalliques).