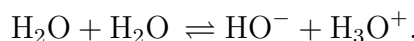


3 Acido-basité et précipitation

Il est nécessaire de maîtriser les noms et formules des ions courants dans les applications de ce chapitre. Se référer à la fiche dédiée.

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 $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$.
- 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 : $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$.
- 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 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.
- L'eau subit une réaction d'autoprotolyse :



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

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2} = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) ; \quad \text{p}K_e = -\log K_e = 14.$$

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

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

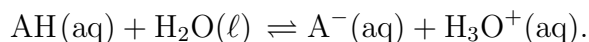
- Selon la valeur du pH, une solution aqueuse (à 25°C) est dite :

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

Pour une solution neutre, on déduit du produit ionique de l'eau que $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e}$, d'où la valeur $\text{pH} = 7$.

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

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ}.$$

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

$$pK_A = -\log K_A ; \quad K_A = 10^{-pK_A}.$$

- Les couples de l'eau servent de références sur l'échelle des pK_A :
 - H_3O^+/H_2O : $K_A = 1$ donc $pK_A = 0$;
 - H_2O/HO^- : $K_A = 10^{-14}$ donc $pK_A = 14$.
- Une relation fondamentale lie le pH au pK_A et aux concentrations des espèces du couple :

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

Cette relation permet d'établir le diagramme de prédominance (plus bas) :

- $pH = pK_A \Rightarrow [A^-] = [AH]$ (équiartition des espèces) ;
- $pH < pK_A \Rightarrow [AH] > [A^-]$ (l'acide prédomine) ;
- $pH > pK_A \Rightarrow [A^-] > [AH]$ (la base prédomine).

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 (ou nul).
- 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.
- Certaines bases réagissent totalement avec l'eau en libérant des ions hydroxyde $HO^-(aq)$, ce sont des bases fortes. La réaction est alors totale.
- Enfin, les bases faibles réagissent de manière équilibrée avec l'eau.
- Lorsque plusieurs couples acido-basiques sont présents en solution, la réaction favorisée a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (voir échelle des pK_A).

Constante d'équilibre (rappel et intérêt)

- On rappelle que K° correspond à la valeur du quotient de réaction à l'équilibre (Q_{eq}). Pour une réaction entre un acide A_1H et une base A_2^- la constante d'équilibre K° peut s'exprimer en fonction des constantes d'acidité des couples mis en jeu :

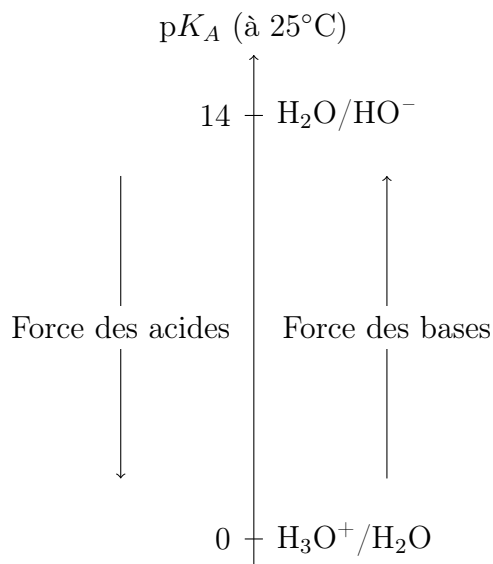
$$K^\circ = f(K_{A1}, K_{A2}).$$

Pour ce faire, il s'agit d'exprimer les trois relations indépendamment et de trouver une relation entre elles. On peut ainsi parfois lever une inconnue.

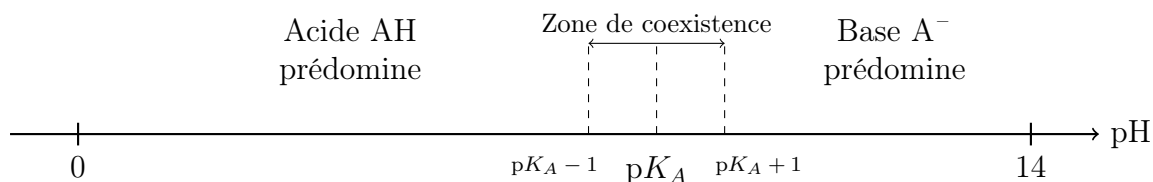
- On considère généralement que la réaction est totale si $K^\circ > 10^4$.

Figures

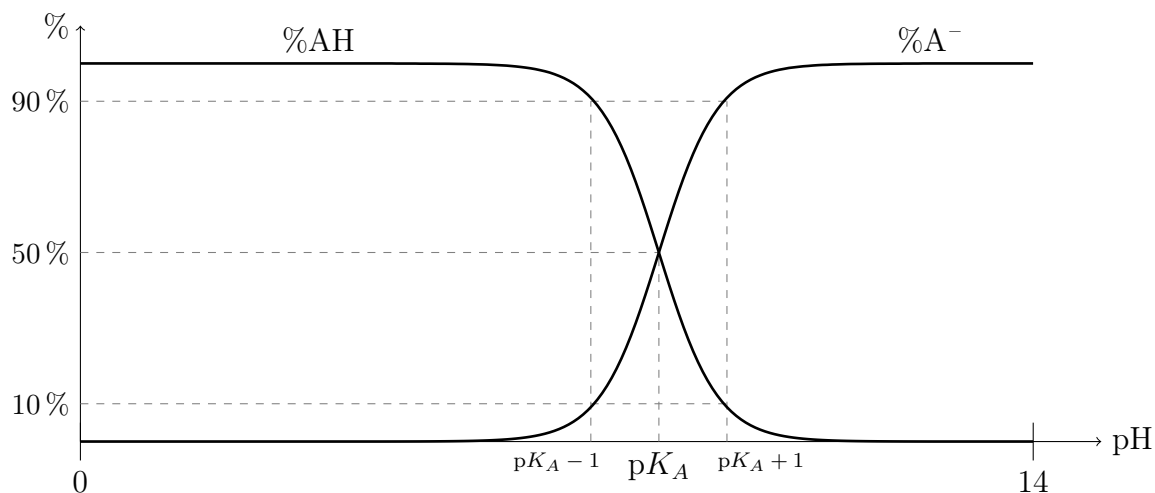
- Echelle des pK_A :



– Diagramme de prédominance :



– Courbes de distribution en fonction du pH :



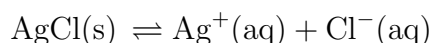
Dosages acido-basiques

- Un dosage (ou titrage) a pour but de déterminer la concentration inconnue d'une espèce en solution. La réaction de dosage doit être totale (quantitative), rapide et unique.
- On atteint l'équivalence lorsque les réactifs (titré et titrant) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. C'est à cet instant que le changement de réactif limitant s'opère.
- Le repérage de l'équivalence peut se faire par différentes méthodes : suivi pH-métrique (saut de pH), suivi conductimétrique (rupture de pente) ou par colorimétrie (changement de teinte d'un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence).

PARTIE 2 : RÉACTIONS DE DISSOLUTION ET DE PRÉCIPITATION

Précipitation et dissolution

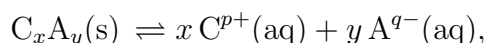
- Un précipité est un dépôt solide en équilibre avec la phase aqueuse, qui apparaît lorsqu'une solution est saturée en composés ioniques ou moléculaires. Il s'obtient en introduisant un excès de solide dans l'eau ou en mélangeant deux solutions contenant les espèces constituant le précipité.
- Une dissolution est une réaction au cours de laquelle un cristal ionique est dissout en ses ions constitutifs par un solvant. C'est la réaction inverse de la précipitation.
- Exemple : dissolution/précipitation du chlorure d'argent.



On observe cet équilibre soit en mettant un excès de solide dans l'eau, soit en mélangeant deux solutions (ex. nitrate d'argent AgNO_3 et chlorure de potassium KCl).

Produit de solubilité

- Le produit de solubilité K_s est la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution dans l'eau.
- Pour un solide $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ se dissolvant selon



le produit de solubilité s'écrit

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

- On définit le $\text{p}K_s$ comme suit :

$$\text{p}K_s = -\log K_s ; \quad K_s = 10^{-\text{p}K_s}.$$

Solubilité

- La solubilité s est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. Elle s'exprime généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sinon en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, et dépend de la température et du solvant.
- La connaissance de K_s permet de calculer s et inversement.
 - Exemple 1 :



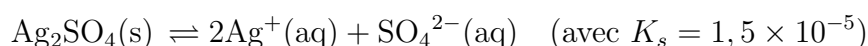
	$\text{PbSO}_4(\text{s})$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
EF	excès	s	s

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2,$$

d'où

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- Exemple 2 :



	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$	2Ag^+	SO_4^{2-}
EF	excès	$2s$	s

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3,$$

d'où

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

En massique ($M = 312 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $s_m = s \times M = 4,99 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conditions de précipitation

- Pour savoir si un précipité se forme lors d'un mélange, on calcule le quotient de réaction initial Q_i et on le compare à K_s :
 - $Q_i < K_s$: la solution est insaturée.
 - $Q_i > K_s$: la solution est saturée. Il y a précipitation jusqu'à ce que $Q_i = K_s$.
- Exemple : Mélange de Na_2SO_4 (10 mL à $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et AgNO_3 (10 mL à $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Le volume double, donc les concentrations sont divisées par 2 : $[\text{Ag}^+]_i = [\text{SO}_4^{2-}]_i = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$Q_i = [\text{Ag}^+]_i^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_i = (4 \cdot 10^{-2})^2 \times (4 \cdot 10^{-2}) = 6,4 \times 10^{-5}$$

Comme $K_s = 1,5 \times 10^{-5}$, on a $Q_i > K_s$: il y a précipitation.

Domaine d'existence d'un précipité

- On peut tracer un diagramme d'existence pour visualiser les conditions de précipitation en fonction de la concentration d'un des ions (souvent exprimée en $\text{pX} = -\log[\text{X}]$).

