

# Chapitre 13

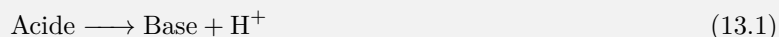
## Acides–bases et précipitation

### 1 Réactions acide-base

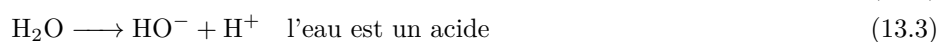
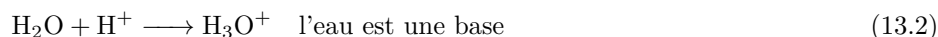
#### 1.a Définitions

##### Définition

Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton  $H^+$  en donnant naissance à sa base conjuguée selon la réaction



Les espèces pouvant être à la fois donneur et accepteur de proton sont appelées espèces amphotères ou ampholytes. Par exemple l'eau ( $H_2O$ ) est une espèce amphotère, elle peut accepter ou céder un proton



#### 1.b Constante d'acidité

Lors de la mise en solution aqueuse d'un acide A, il réagit avec l'eau qui se comporte comme une base. On a alors les deux couples acide–base suivants



ce qui conduit à la réaction suivante :



Cette réaction atteint un état d'équilibre chimique dont la constante d'équilibre  $K_a$  est appelée *constante d'acidité* de A.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{c^\circ[A]} \quad (13.8)$$

on définit également  $pK_a = -\log(K_a)$

Lorsque l'on met une base B en solution aqueuse, il se produit les demi-réactions acide–base



ce qui conduit à l'équation de réaction



Remarque : l'eau est une espèce amphotère, elle donne lieu à la réaction acide-base



dont la constante de réaction est

$$K_e = \frac{1}{c^{\circ 2}} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (13.13)$$

soit  $pK_e = 14$ . La relation (13.13) sera toujours vraie en solution aqueuse.

#### Définition

On appelle **acide fort**, un acide dont la réaction avec l'eau est totale, l'acide ne peut pas exister dans l'eau, il n'y a pas de constante d'acidité.

On appelle **base forte**, une base dont la réaction avec l'eau est totale.

Les acides et bases dont la réaction avec l'eau atteint un état d'équilibre sont qualifiés de **faibles**.

## 1.c Domaines de prédominance

#### Définition

On définit le pH d'une solution aqueuse par

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ}}\right) \quad (13.14)$$

La constante d'acidité d'un couple acide/base A/B est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{c^{\circ}[\text{A}]} \Leftrightarrow pK_a = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ}}\right) - \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) \quad (13.15)$$

On obtient alors la relation

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) \quad (13.16)$$

On a alors :

- lorsque  $\text{pH} < pK_a$ ,  $[\text{A}] > [\text{B}]$ , l'espèce acide A est prédominante ;
- lorsque  $\text{pH} > pK_a$ ,  $[\text{B}] > [\text{A}]$ , l'espèce basique B est prédominante ;
- lorsque  $\text{pH} = pK_a$ ,  $[\text{A}] = [\text{B}]$ .

On trace le **diagramme de prédominance** :

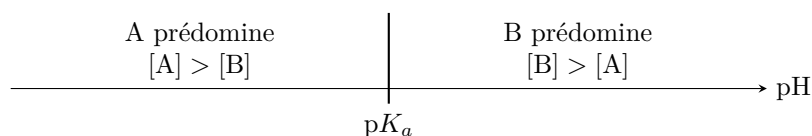


FIGURE 13.1 – Diagramme de prédominance des deux espèces A et B d'un couple acide/base

Lorsqu'on trace les proportions de A ou B en fonction du pH, on obtient une **courbe de distribution** :

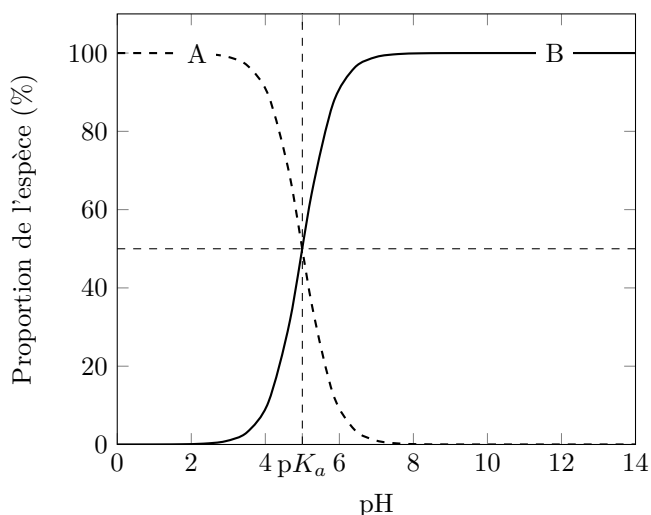


FIGURE 13.2 – Courbes de distribution des espèces acide (A) et basique (B) d'un couple acide/base en fonction du pH.

Les diagrammes de prédominance ou courbes de distribution permettent de déterminer quelles sont les espèces majoritaires présentes en solution à un pH donné.

On peut aussi donner le diagramme de prédominance pour un **polyacide** (acide qui peut céder plusieurs protons). Par exemple  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , donne lieu aux équilibres suivants :



On a le diagramme de prédominance suivant :

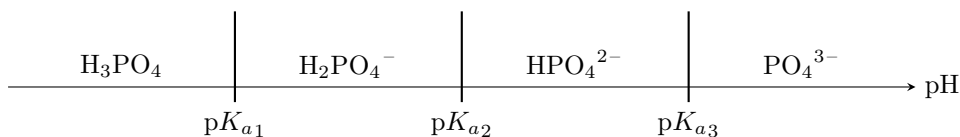


FIGURE 13.3 – Diagramme de prédominance des espèces du polyacide  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Lorsque le pH d'une solution se trouve *assez loin* (plus de 1 de différence de pH) d'une frontière du diagramme de prédominance, on pourra considérer que seule l'espèce prédominante est présente en solution.

## 1.d Réactions acide-base

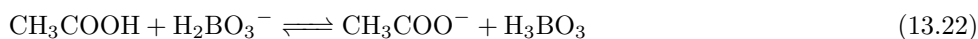
Lorsqu'on met en solutions un acide et une base appartenant à deux couples différents, ils peuvent réagir pour donner la base et l'acide conjugués de chaque couple. Par exemple considérons les deux couples suivants :

Acide	Base	$\text{p}K_a$
acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}$	ion acétate $\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,75
acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	ion borate $\text{H}_2\text{BO}_3^-$	9,20

Les deux équations de réaction avec l'eau sont :



Si on met en solution de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et l'ion borate ( $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ), il peut se produire la réaction :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

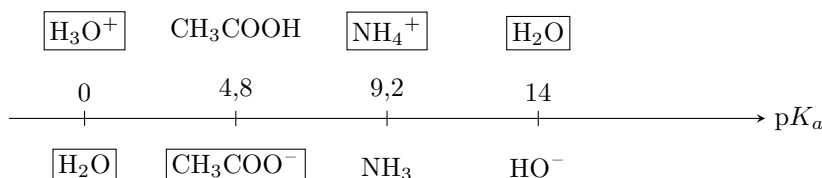
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-9,20}} = 10^{4,45} \quad (13.23)$$

Formellement, on a (13.22)=(13.20)-(13.21) et donc la constante d'équilibre de la réaction (13.22) est égale à la constante d'équilibre de l'équation (13.20) divisée par la constante d'équilibre de l'équation (13.21).

Lorsque plusieurs espèces acido-basiques sont introduites en solution, il peut se produire plusieurs réactions simultanément et le problème est difficile à résoudre exactement. En pratique il y a souvent une réaction qui se produit beaucoup plus que les autres et qui détermine quasiment totalement l'état d'équilibre final, il s'agit de la **réaction prépondérante**.

La réaction prépondérante est celle qui a lieu entre l'acide le plus fort ( $pK_a$  le plus faible) et la base la plus forte ( $pK_a$  le plus élevé) parmi les espèces présentes en solution. Pour déterminer la réaction prépondérante, on dispose toutes les espèces présentes en solution sur une échelle de  $pK_a$ .

Par exemple, considérons une solution aqueuse dans laquelle on mélange de l'éthanoate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ ), de l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) et du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ ). On place les différents couples acide/base mis en jeu sur une échelle de  $pK_a$  en indiquant les espèces majoritaires (introduites en solution)



Dans ce cas, l'acide le plus fort est  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base la plus forte est  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , la réaction prépondérante sera donc



Les autres réactions possibles ne modifieront que marginalement l'état d'équilibre final.

### 1.e Quelques espèces à connaître

On donne dans le tableau ci-dessous quelques acides et bases dont il faut connaître les noms, formules et s'il sont faibles ou forts.

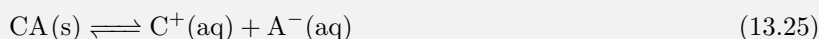
Espèce	Nature
Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Acide fort
Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ )	Acide fort
Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )	Acide fort
Acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Acide faible ( $pK_a = 2,15$ )
Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	Acide faible ( $pK_a = 4,76$ )
Soude (hydroxyde de sodium) ( $\text{NaOH}$ )	Base forte
Ion hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ )	Acide faible ( $pK_a = 10,32$ ) et base faible ( $pK_a = 6,37$ )
Ammoniac ( $\text{NH}_3$ )	Base faible ( $pK_a = 9,23$ )

## 2 Dissolution et précipitation

### 2.a Définitions

#### Définition

Une **dissolution** est une réaction au cours de laquelle, un solide ionique est incorporé à un solvant pour former une phase homogène. Les ions constituant le solide sont séparés au cours de la dissolution.



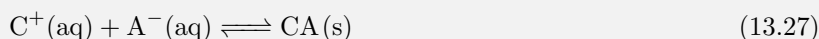
La constante d'équilibre  $K_S$  de la réaction de dissolution s'appelle le **produit de solubilité**. Dans le cas de l'équation (13.25), le produit de solubilité s'écrit

$$K_S = \frac{1}{c^\circ{}^2} [\text{C}^+][\text{A}^-] \quad (13.26)$$

On donne aussi souvent  $pK_S = -\log K_S$ . En général, le produit de solubilité augmente avec la température.

#### Définition

Une **précipitation** est une réaction au cours de laquelle des espèces dissoutes réagissent pour former une espèce solide.



C'est la réaction inverse de la dissolution. Sa constante d'équilibre est

$$K = \frac{c^{\circ 2}}{[C^+][A^-]} = \frac{1}{K_S} \quad (13.28)$$

où  $K_S$  est le produit de solubilité de l'équation de dissolution correspondante.

## 2.b Condition de précipitation

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent



de produit de solubilité  $K_S$ . Si on introduit dans l'eau uniquement des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , le quotient réactionnel s'écrit

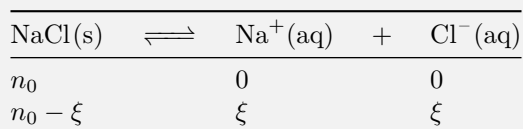
$$Q = \frac{1}{c^{\circ 2}} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (13.30)$$

- Si  $Q < K_S$ , la réaction doit se produire dans le sens direct (  $\longrightarrow$  ), or il n'y a pas de  $\text{AgCl(s)}$  en solution donc la réaction ne peut pas se produire, il ne se passe rien.
- Si  $Q > K_S$ , la réaction se produit dans le sens indirect (  $\longleftarrow$  ) et il va y avoir précipitation de  $\text{AgCl(s)}$ .

Lorsque la réaction atteint un état d'équilibre entre l'espèce solide et les espèces dissoutes, on a  $Q = K_S$ , et on dit que la solution est **saturée**

### Application

Le produit de solubilité du sel de cuisine ( $\text{NaCl}$ ) est  $K_S = 39$ . Lorsqu'on introduit  $\text{NaCl(s)}$  dans l'eau, on a



À l'équilibre, on a  $\left(\frac{\xi}{c^{\circ}V}\right)^2 = K_S$ . Et donc  $\frac{\xi}{V} = c^{\circ}\sqrt{K_S} \approx 6,2 \text{ mol } \ell^{-1}$ , ce qui correspond à la concentration de  $\text{NaCl}$  dissoute à saturation. La masse molaire de  $\text{NaCl}$  étant de  $M = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$ , à saturation il y a  $S = 365,3 \text{ g } \ell^{-1}$  de sel dissout dans l'eau.  $S$  est la **solubilité** de  $\text{NaCl}$ .

## 2.c Domaine d'existence

On considère la réaction de dissolution



On ajoute dans une solution contenant uniquement des ions  $\text{C}^+$  (un anion n'intervenant pas dans la réaction) à la concentration  $c_i$  une solution concentrée contenant des ions  $\text{A}^-(\text{aq})$ . Un précipité apparaît lorsque la concentration de  $\text{A}^-$  devient supérieure à une concentration limite  $[\text{A}^-]_{\text{lim}}$  telle que :

$$\frac{1}{c^{\circ 2}} [\text{A}^-]_{\text{lim}} \underbrace{[\text{C}^+]}_{c_i} = K_S \Leftrightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{lim}}}{c^{\circ}}\right) + \log\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right) = \log(K_S) \Leftrightarrow \text{pA}_{\text{lim}} = \text{p}K_S + \log\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right) \quad (13.32)$$

On peut alors tracer le diagramme d'existence du précipité  $\text{CA(s)}$  :

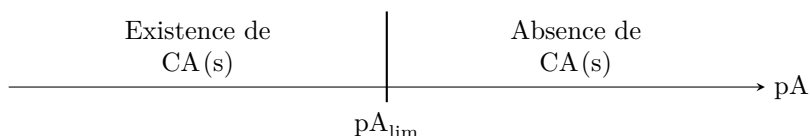


FIGURE 13.4 – Diagramme d'existence d'un précipité dans une solution donnée.

Remarque : la valeur limite de  $\text{pA}$  dépend de la solution considérée, contrairement aux diagrammes de prédominance d'un couple acide/base où la position de la frontière dépend uniquement du couple acide/base.

## 2.d Facteurs influençant la solubilité

La solubilité d'une espèce solide dans une solution aqueuse peut dépendre de plusieurs facteurs :

- En générale, la solubilité d'une espèce augmente avec la température, c'est à dire que le produit de solubilité augmente avec la température.
- Si la solution contient initialement des ions qui composent une espèce solide, la solubilité du solide en question est réduite. Par exemple la solubilité de  $\text{NaCl(s)}$  sera moins importante dans une solution de soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) que dans une solution d'hydroxyde de potassium ( $\text{K}^+ + \text{HO}^-$ ).
- Si l'un des ions constituant l'espèce solide a des propriétés acido-basiques, la solubilité de l'espèce dépend du pH de la solution.