Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 3

Rappels sur les réactions acide-base et de précipitation

I. Réaction acide-base . . . 1
I.1. Définitions . . . 1
I.2. Cas particulier de l'eau . . . 1
I.3. Constante d'acidité . . . 2
I.4. Force des acides et des bases . . . 2
I.5. Réaction acido-basique . . . 4
I.6. Dosage acido-basique . . . 4
II. Réaction de précipitation . . . 4
II.1. Définitions . . . 4
II.2. Notion de solubilité . . . 5
II.3. Condition de précipitation . . . 5

I. Réaction acide-base

I.1. Définitions

Un **acide** AH est une entité chimique pouvant céder un proton H^+.

Une **base** A^- est une entité chimique pouvant capter un proton H^+.

Un acide et une base forment un **couple acido-basique** AH/A^- s'ils sont conjugués par une demi-équation protonique :

$$\boxed{AH = A^- + H^+}.$$

On peut distinguer :

- un monoacide (ou monobase) qui ne peut céder (ou capter) qu'un seul proton ;
- un polyacide (ou polybase) qui peut céder (ou capter) plusieurs protons.

I.2. Cas particulier de l'eau

L'eau H_2O est la base du couple H_3O^+/H_2O et l'acide du couple H_2O/HO^-, c'est une espèce **amphotère** puisqu'elle appartient à deux couples acido-basiques. Pour alléger les équations, l'ion hydronium $H_3O^+_{(aq)}$ est souvent noté $H^+_{(aq)}$.

En solution aqueuse, la réaction d'**auto-protolyse de l'eau** est spontanée :

$$\boxed{2\,H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

et sa constante d'équilibre, qui est appelée **produit ionique de l'eau**, vaut à 25°C :

$$\boxed{K_e = [H_3O^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq} = 10^{-14}}.$$

Le **pH** d'une solution est défini tel que :

$$\boxed{pH = -\log[H_3O^+]} \quad \Longleftrightarrow \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}.$$

À 25°C, une solution est dite :

- **acide** si son pH est compris entre 0 et 7 ;
- **neutre** si son pH est égal à 7 ;
- **basique** si son pH est compris entre 7 et 14.

Application :

Calculons le pH d'une solution dont la concentration en ions hydroxyde est $[HO^-] = 1{,}0.10^{-4}\,mol\cdot L^{-1}$.

On a : $pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\dfrac{K_e}{[HO^-]}\right) = -\log\left(\dfrac{10^{-14}}{10^{-4}}\right) = 10.$

La solution est basique.

I.3. Constante d'acidité

La **constante d'acidité** K_a d'un couple AH/A^- est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

soit :

$$\boxed{K_a = \frac{[A^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}}.$$

Par analogie avec le pH, on définit le pK_a du couple AH/A^- :

$$\boxed{pK_a = -\log K_a}.$$

Application :

Déterminons le pK_a des deux couples acido-basiques de l'eau.

Pour le couple H_3O^+/H_2O, la réaction est : $H_3O^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_2O_{(l)} + H_3O^+_{(aq)}$,

d'où : $K_a = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{[H_3O^+]_{éq}} = 1$, soit : $pK_a = -\log K_a = 0.$

Pour le couple H_2O/HO^-, la réaction est : $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} = HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$,

d'où : $K_a = [HO^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq} = K_e$, soit : $pK_a = pK_e = 14.$

I.4. Force des acides et des bases

Cas des acides forts

Un acide de $pK_a \leqslant 0$ est un **acide fort**, il réagit totalement avec l'eau pour former des ions hydronium $H_3O^+_{(aq)}$.

Pour une solution de monoacide fort de concentration C, le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\longrightarrow$	$A^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{éq}$	0		excès		C		C

d'où le pH de la solution :

$$pH = -\log\left[\mathrm{H_3O^+}\right]_{\text{éq}} = -\log C.$$

L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort ($pK_\mathrm{a} = -6{,}3$). Il est constitué des ions hydronium $\mathrm{H^+_{(aq)}}$ et chlorure $\mathrm{Cl^-_{(aq)}}$ en solution.

Cas des bases fortes

Une base de $pK_\mathrm{a} \geqslant 14$ est une **base forte**, elle réagit totalement avec l'eau pour former des ions hydroxyde $\mathrm{HO^-_{(aq)}}$.

Pour une solution de monobase forte de concentration C, le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$\mathrm{A^-_{(aq)}}$	+	$\mathrm{H_2O_{(l)}}$	$\longrightarrow$	$\mathrm{AH_{(aq)}}$	+	$\mathrm{HO^-_{(aq)}}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{\text{éq}}$	0		excès		C		C

d'où le pH de la solution :

$$pH = -\log\left[\mathrm{H_3O^+}\right]_{\text{éq}} = -\log\left(\frac{K_\mathrm{e}}{\left[\mathrm{HO^-}\right]_{\text{éq}}}\right) = pK_\mathrm{e} + \log C.$$

La soude NaOH est une base forte ($pK_\mathrm{a} = 14$). Elle est constituée des ions sodium $\mathrm{Na^+_{(aq)}}$ et hydroxyde $\mathrm{HO^-_{(aq)}}$ en solution.

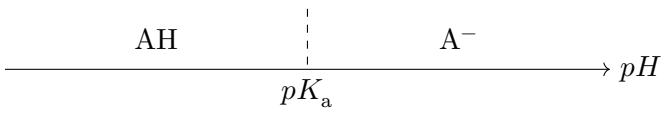
Cas des acides et bases faibles

Un acide de $pK_\mathrm{a} > 0$ est un **acide faible**, et une base de $pK_\mathrm{a} < 14$ est une **base faible**. Ils réagissent partiellement avec l'eau.

On obtient à l'équilibre : $K_\mathrm{a} = \dfrac{\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}}\left[\mathrm{H_3O^+}\right]_{\text{éq}}}{\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}}$, soit : $\left[\mathrm{H_3O^+}\right]_{\text{éq}} = \dfrac{K_\mathrm{a}\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}}{\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}}}$, d'où le pH de la solution :

$$pH = -\log\left[\mathrm{H_3O^+}\right]_{\text{éq}} = pK_\mathrm{a} + \log\left(\frac{\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}}}{\left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}}\right).$$

On en déduit alors le diagramme de prédominance :



- si $pH < pK_\mathrm{a}$, alors $\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}} < \left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}$;
- si $pH = pK_\mathrm{a}$, alors $\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}} = \left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}$;
- si $pH > pK_\mathrm{a}$, alors $\left[\mathrm{A^-}\right]_{\text{éq}} > \left[\mathrm{AH}\right]_{\text{éq}}$.

L'acide acétique $\mathrm{CH_3COOH}$, ou acide éthanoïque, est un acide faible ($pK_\mathrm{a} = 4{,}8$). Il se dissocie partiellement en ions acétate $\mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}}$ et hydronium $\mathrm{H^+_{(aq)}}$ en solution.

L'ammoniac $\mathrm{NH_3}$ est une base faible ($pK_\mathrm{a} = 9{,}2$). Il s'associe partiellement avec des ions hydronium $\mathrm{H^+_{(aq)}}$ en solution pour former l'ion ammonium $\mathrm{NH^+_{4(aq)}}$.

Application :

Calculons le pH d'une solution d'acide éthanoïque présentant cet équilibre :

$$\left[\mathrm{CH_3COO^-}\right]_{\text{éq}} = 10\ \left[\mathrm{CH_3COOH}\right]_{\text{éq}}.$$

On a : $pH = pK_a + \log\left(\dfrac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}\right) = 4{,}8 + \log(10) = 5{,}8.$

I.5. Réaction acido-basique

Une **réaction acido-basique** correspond à l'échange d'un proton H^+ entre des couples acido-basiques. Elle est associée à une équation-bilan de la forme :

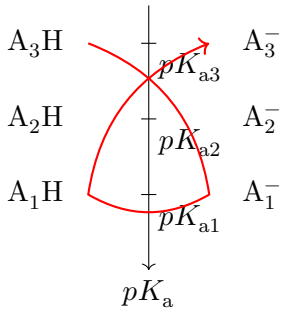
$$A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H.$$

Application :

Déterminons la constante d'équilibre K° de la réaction entre $CH_3COOH_{(aq)}$ et $NH_{3(aq)}$.
La réaction est : $CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$, d'où :
$K^\circ = \dfrac{[CH_3COO^-]_{éq}\,[NH_4^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}\,[NH_3]_{éq}} = \dfrac{[CH_3COO^-]_{éq}\,[NH_4^+]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}\,[NH_3]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}$, soit :
$K^\circ = \dfrac{K_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)}}{K_{a(NH_4^+/NH_3)}} = \dfrac{10^{-pK_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)}}}{10^{-pK_{a(NH_4^+/NH_3)}}} = 10^{4{,}4}.$

Lorsque plusieurs couples acido-basiques sont présents en solution, la réaction prépondérante est celle de l'acide le plus fort avec la base la plus forte.
Pour la visualiser, on représente les différents couples sur une échelle de pK_a orientée vers le bas, avec les acides à gauche et les bases à droite, et on applique la **règle du gamma** avec la différence de pK_a la plus grande, soit pour cet exemple :

$$A_3H + A_1^- = A_1H + A_3^-.$$



I.6. Dosage acido-basique

On utilise principalement trois techniques afin de repérer l'équivalence lors d'un titrage mettant en jeu une réaction acido-basique :

- Lors d'un **suivi pH-métrique**, on mesure l'évolution du pH de la solution titré au cours du dosage. L'équivalence est caractérisée par un saut de pH, plus ou moins marqué en fonction de la force de l'acide ou de la base.
- Lors d'un **suivi conductimétrique**, on mesure l'évolution de la conductivité de la solution titré au cours du dosage. L'équivalence est caractérisée par un changement de pente en fonction de l'apparition ou de la disparition d'une espèce ionique.
- Lors d'un **suivi colorimétrique**, on ajoute au milieu un indicateur coloré qui appartient à un couple acido-basique dont les deux formes ont des couleurs très différentes. Lorsque le pH atteint le pK_a du couple, la solution change de couleur. En prenant un indicateur coloré dont la zone de virage correspond au pH à l'équivalence, on peut ainsi la repérer en observant un changement de couleur.

II. Réaction de précipitation

II.1. Définitions

Un **précipité** est un dépôt solide en équilibre avec la phase aqueuse, qui apparait lorsqu'une solution est saturée en composés ioniques ou moléculaires.

Considérons un **équilibre de dissolution** de la forme :

$$\mathrm{A_\alpha B_{\beta(s)}} = \alpha\,\mathrm{A^{n+}_{(aq)}} + \beta\,\mathrm{B^{m-}_{(aq)}}$$

où le précipité $\mathrm{A_\alpha B_{\beta(s)}}$ est encore présent dans l'état d'équilibre.

Le **produit de solubilité** K_s est la constante d'équilibre de cette réaction de dissolution :

$$\boxed{K_\mathrm{s} = [\mathrm{A}^{n+}]^\alpha_\mathrm{éq}\,[\mathrm{B}^{m-}]^\beta_\mathrm{éq}}.$$

Comme pour le pK_a, on définit le pK_s tel que :

$$\boxed{pK_\mathrm{s} = -\log K_\mathrm{s}}.$$

L'**équilibre de précipitation** est la réaction inverse :

$$\alpha\,\mathrm{A^{n+}_{(aq)}} + \beta\,\mathrm{B^{m-}_{(aq)}} = \mathrm{A_\alpha B_{\beta(s)}}.$$

II.2. Notion de solubilité

La **solubilité** s d'un solide est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution, elle s'exprime en $\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$.

Application :

Calculons la solubilité de $\mathrm{PbCl_{2(s)}}$ pour lequel $pK_\mathrm{s} = 4{,}9$ en considérant que le précipité est en excès dans de l'eau pure.

Comme $\mathrm{PbCl_{2(s)}}$ est en excès, on obtient le tableau d'avancement en concentration :

	$\mathrm{PbCl_{2(s)}}$	= $\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}}$	+ $2\,\mathrm{Cl^-_{(aq)}}$
$t = 0$	excès	0	0
$t_\mathrm{éq}$	excès	s	$2\,s$

Sachant que $K_\mathrm{s} = s\,(2\,s)^2 = 4\,s^3$, on en déduit : $s = \left(\dfrac{K_\mathrm{s}}{4}\right)^{1/3} = \left(\dfrac{10^{-pK_\mathrm{s}}}{4}\right)^{1/3} = 1{,}5.10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

La solubilité d'un précipité peut dépendre de différents facteurs, tels que :

- la température ;
- l'**effet d'ions communs** : l'ajout en solution d'une espèce constituant le précipité diminue la solubilité de ce précipité ;
- le pH de la solution.

II.3. Condition de précipitation

Un précipité n'est pas toujours présent en solution, il n'apparait que si la quantité de solide est supérieure à sa solubilité. La solution est alors **saturée**.

Considérons la réaction de dissolution :

$$\mathrm{A_\alpha B_{\beta(s)}} = \alpha\,\mathrm{A^{n+}_{(aq)}} + \beta\,\mathrm{B^{m-}_{(aq)}}$$

dont le quotient réactionnel à l'instant initial s'exprime :

$$Q_\mathrm{r,i} = [\mathrm{A}^{n+}]^\alpha_\mathrm{i}\,[\mathrm{B}^{m-}]^\beta_\mathrm{i}\,.$$

- Si $Q_{\mathrm{r,i}} < K_{\mathrm{s}}$, le solide tend à se dissoudre, il n'y a alors **pas de précipité** en solution.
- Si $Q_{\mathrm{r,i}} > K_{\mathrm{s}}$, la solution est saturée, il y a alors **formation d'un précipité**, et on obtient à l'équilibre :

$$[\mathrm{A}^{n+}]_{\text{éq}}^{\alpha}\,[\mathrm{B}^{m-}]_{\text{éq}}^{\beta} = K_{\mathrm{s}}.$$

Application :

On ajoute une quantité $n = 1{,}0.10^{-5}\,\mathrm{mol}$ de chlorure de potassium KCl à une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ de concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et de volume $V_0 = 10\,\mathrm{mL}$.
Sachant que $pK_{\mathrm{s}} = 9{,}7$ pour $AgCl_{(s)}$, déterminons si un précipité apparait dans la solution.
La réaction de dissolution du précipité est : $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$. Le quotient réactionnel à l'instant initial est : $Q_{\mathrm{r,i}} = [Ag^+]_{\mathrm{i}}\,[Cl^-]_{\mathrm{i}} = C_0\,\dfrac{n}{V_0} = 1{,}0.10^{-6} > K_{\mathrm{s}} = 10^{-9{,}7}$.
La solution est saturée, il y a donc formation d'un précipité.