

Réaction acide-base et précipitation

A. Equilibres acido-basiques

A.1 Acide et base

Selon BRÖNSTED, un acide est une espèce capable de céder un ou des ions H^+ (protons), alors qu'une base est une espèce capable de capter un ou des ions H^+ .

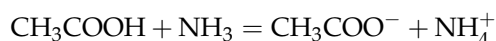
Acides	Bases
acide acétique CH_3COOH acide phosphorique H_3PO_4 , acide sulfurique H_2SO_4 , acide nitrique HNO_3 , acide chlorhydrique $H_3O^+ + Cl^-$, acide citrique,...	Soude $NaOH$, en solution ($Na^+ + OH^-$), ammoniac NH_3 , ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , ion hypochlorite...

A.2 Couple acide/base

En se déprotonant, un acide AH , se transforme en sa base conjuguée A^- . Ils forment un couple acide/base AH/A^- . On peut citer par exemple les couples CH_3COOH/CH_3COO^- ou NH_4^+/NH_3 .

A.3 Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle un acide A_1H , cède un proton à une base A_2^- . C'est donc une réaction d'échange de proton H^+ . Si on prend comme exemple les deux couples cités précédemment, on peut écrire la réaction acido-basique :

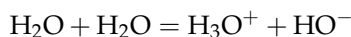


A.4 Cas de l'eau

L'eau possède la propriété d'être à la fois un acide capable de céder un proton H^+ , et une base capable de capter un ion H^+ . On dit que l'eau est un ampholyte ou une espèce amphotère.

Les deux couples de l'eau sont H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .

L'eau étant amphotère, elle est capable de réagir sur elle-même : c'est l'autoprotolyse.



La constante thermodynamique de cette équilibre est appelée produit ionique de l'eau, noté K_e :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \text{ et vaut } K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

On définit aussi le $\text{p}K_e = -\log K_e$. On a ainsi $\text{p}K_e = 14$.

A.5 Définition du pH

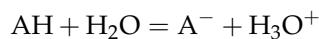
Le pH rend compte du caractère acide d'un milieu. Il est défini à partir de la concentration en ions H_3O^+ :

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

A.6 Forces des acides et des bases

Un couple acide/base est caractérisé par une constante thermodynamique appelée constante d'acidité et notée K_a ou par son $\text{p}K_a = -\log K_a$.

Cette constante d'acidité est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau.



Ainsi,

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

On en déduit une relation entre le pH et les concentrations en acide et en base : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Il en découle le diagramme de prédominance suivant :

Un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement des ions H^+ , donc que l'équilibre précédent est déplacé vers la droite. Un acide est donc d'autant plus fort que son K_a est grand ou que son $\text{p}K_a$ est faible.

Dans l'eau, tous les $\text{p}K_a$ sont encadrés par les $\text{p}K_a$ des couples de l'eau : ils sont donc nécessairement compris entre 0 et 14.

A.7 Réaction prépondérante RP

La réaction prépondérante est celle qui fait réagir l'**acide le plus fort** présent en solution avec la **base la plus forte** présente en solution. La constante de cet équilibre se calcule par

$$K^\circ = 10^{\text{p}K_{a\text{Base}} - \text{p}K_{a\text{Acide}}}$$

Si la constante d'équilibre est très supérieure à 1 ($K^\circ \gg 1$), on parle alors de *réaction prépondérante quantitative*.

Si la constante d'équilibre est inférieure à 1 ($K^\circ < 1$), l'équilibre étudié est appelé *équilibre de contrôle*.

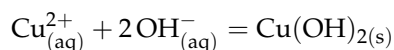
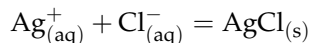
A.8 Calcul de pH

Des calculs de pH seront effectués en TD. Ne pas hésiter à retravailler des exercices de MPSI sur ce thème.

B. Équilibres de précipitation

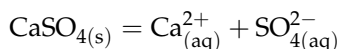
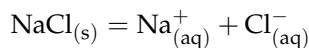
B.1 Précipité

Un précipité est un solide produit au cours d'une réaction chimique entre deux espèces ioniques : cette réaction porte le nom de réaction de précipitation. Un précipité est toujours électriquement neutre. On peut citer les exemples ci-dessous :



B.2 Dissolution d'un composé ionique

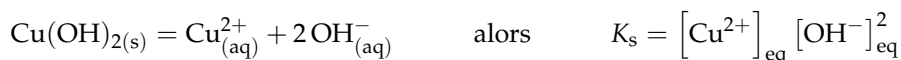
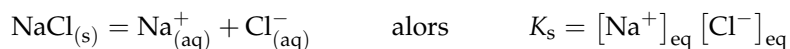
Un solide ionique placé dans un solvant (l'eau en ce qui nous concerne) peut partiellement ou totalement se dissoudre. C'est le cas du sel dans l'eau.



B.3 Constante de solubilité et solubilité

B.3.1 Constante de solubilité

On appelle constante de solubilité K_s d'un solide ionique la constante de l'équilibre de dissolution du solide. En voici deux exemples :



Les concentrations qui interviennent sont évidemment les concentrations à l'équilibre.

On définit logiquement le $\text{p}K_s$ tel que $\text{p}K_s = -\log K_s$.

B.3.2 Solubilité

On définit la solubilité s comme la quantité de matière (ou la masse) de composé ionique qui peut être dissoute dans un litre de solvant. Elle s'exprime donc en mol.L^{-1} (ou g.L^{-1}).

B.4 Conditions de précipitation

Lorsqu'on plonge un solide ionique dans l'eau, deux situations peuvent être envisagées.

1. Le solide ne se dissout que partiellement. Les ions et le solide coexistent, l'équilibre chimique est atteint : la solution est dite **SATURÉE**. La quantité de solide dissout égale à la solubilité s .
2. Le solide se dissout totalement. Seuls les ions sont présents : on parle alors de solution **NON-SATURÉE**. L'équilibre n'est pas atteint : on parle alors de rupture d'équilibre (C3). La quantité de solide dissout est inférieure à s .

B.5 Facteurs d'influence

Plusieurs facteurs peuvent déplacer un équilibre de solubilisation (ou de précipitation) :

1. **la température** : l'effet de la température dépend du caractère exothermique, athermique ou endothermique de la réaction. Cela sera détaillé dans les chapitres C2 et C3.
2. **le pH** : le pH a une influence si le précipité fait intervenir des espèces ioniques ayant un caractère acide ou basique. C'est le cas, par exemple, de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
3. **l'effet d'ions communs** : l'ajout d'ions identiques à ceux formant le solide déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ces ions. C'est un principe de modération comme nous en rencontrerons d'autres (C3).