

Chapitre III

Solutions aqueuses

Au 1^{er} semestre, il a été question de comprendre les transformations chimiques qui ont lieu et à quelle vitesse. Au 2^{ème} semestre, l'objectif sera de comprendre pourquoi certaines espèces chimiques réagissent entre elles et pourquoi d'autres ne réagissent pas, peuvent coexister dans la même phase liquide dite **aqueuse** lorsque l'espèce majoritaire est l'eau.

 **Relire le chapitre II Transformations de la matière** 

Collège (cycle 4)

- Espèce chimique, corps pur et mélange. **Solubilité**, miscibilité.
- Estimer expérimentalement une valeur de solubilité dans l'eau.
- Caractère acide ou basique d'une solution par mesure de pH.
- Associer le caractère **acide ou basique** à la présence d'ions H^+ et HO^- .

Seconde

- Solvant, **soluté**. Concentration en masse, concentration maximale d'un soluté.

Première (spé)

- Déterminer la quantité de matière d'un soluté à partir de sa concentration massique ou molaire.
- Dissolution des solides ioniques dans l'eau. Équation de **réaction de dissolution**.
- Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau.

Terminale (spé)

- Transformation modélisée par des transferts d'ion hydrogène H^+ .
- Acide et base de Brönsted, **couple acide-base**, réaction acide-base.
- Couples acide-base de l'eau, de l'acide carbonique, d'acides carboxyliques, d'amines. Espèce amphotère.
- Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H_3O^+ , la valeur du pH de la solution.
- Constante d'acidité K_a d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau K_e .
- Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.
- Associer le caractère fort d'un acide (base) à la **transformation quasi-totale** de cet acide (cette base).
- Prévoir la composition finale d'une solution de concentration donnée en acide fort ou faible apporté.
- Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.
- Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées.
- Acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-), acide nitrique (H_3O^+, NO_3^-), acide éthanöïque (CH_3COOH).
- Soude ou hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-), ammoniac (NH_3).
- Exploiter un diagramme de prédominance ou de **distribution**.

Ions habituels (à savoir retrouver très vite ou à connaître par cœur) :

Noms des ions	Symboles	Elément lié	Config de l'atome
hydronium, oxonium, hydroxyde		hydrogène H	$1s^1$
....., carbonate	HCO_3^-, CO_3^{2-}	carbone C	
.....,, ammonium	NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+	azote N	
sulfate		soufre S	
.....,,	Li^+, Na^+, K^+	alcalin	[gaz noble] ns^1
fluorure, chlorure, bromure, iodure		halogène	[gaz noble] $ns^2...np^5$

La plupart de ces ions sont présents dans toutes les eaux potables

Certains calculs de ce chapitre conduisent irrémédiablement à des équations du 2nd degré voire du 3^{ème} degré. Pour éviter de perdre du temps, il est nécessaire de résoudre ces équations rapidement *i.e.* obtenir les racines polynomiales à l'aide d'une **calculatrice**.

En chimie des solutions, on parlera de **réaction** pour une transformation chimique.

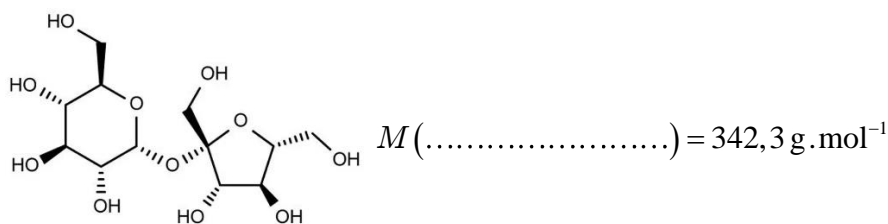
I. La solubilité en milieu aqueux

L'eau a de nombreuses propriétés, elle peut en particulier accepter la présence d'espèces chimiques dissoutes entre ses molécules. Ces processus de sont différents suivant la nature même de l'espèce chimique, selon qu'il s'agisse de molécule ou d'ion.

A. La solvation

On considère la dissolution du sucre dans l'eau.

Le sucre blanc est composé de cristaux solides de molécules de $C_{12}H_{22}O_{11}$:



La forte présence d'**hydroxyles** (fonctions alcool OH) favorise les liaisons avec l'eau facilitant sa dissolution en milieu aqueux. Les liaisons intermoléculaires entre saccharoses sont alors rompues et chaque molécule se retrouve **isolée** des autres et **entourée** par des molécules d'eau dans un état appelé état **aqueux**, c'est la **solvation** :

...

Ce n'est **pas une transformation chimique** car aucune n'est rompue toutefois les liaisons de sont rompues donc c'est une **transformation physique** (voir Chapitre I page 16). On peut faire passer du saccharose de l'état solide à l'état aqueux jusqu'à **kg par litre d'eau à 20°C** et **kg à 100°C**.

La **solubilité massique** du saccharose dans l'eau *i.e.* la masse maximale de solide pouvant être dissoute dans un litre de solution aqueuse vaut donc : $s_m = \dots \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\boxed{\dots = \frac{\dots}{\dots}} \text{ (solubilité massique)} \quad \neq \quad \boxed{\dots = \frac{\dots}{\dots}} \text{ (concentration massique)}$$

On peut en déduire la **solubilité molaire** du saccharose dans l'eau *i.e.* la quantité de matière maximale en soluté pouvant être dissoute dans un litre de solution aqueuse :

$$\boxed{\dots = \frac{\dots}{\dots}} \text{ (solubilité molaire)} \quad \neq \quad \boxed{\dots = \frac{\dots}{\dots}} \text{ (concentration molaire)}$$

On sait que $C_m =$. De même, $s_m =$

Salviati : Les notations de chimie sont différentes des notations de thermodynamique.

La transformation physique admet-elle une constante d'équilibre ?

On suppose $V_{\text{eau}} = 1\text{L}$ d'eau pure dans lequel on veut dissoudre n moles de saccharose :

	$C_{12}H_{22}O_{11(s)} \rightleftharpoons C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$	
EI ($x = 0$)		
EF ($x = x_f$)		

$$Q_r = \frac{a_{C_{12}H_{22}O_{11(aq)}}}{a_{C_{12}H_{22}O_{11(s)}}} = [C_{12}H_{22}O_{11(aq)}]$$

Comme le seul réactif est un solide, le quotient réactionnel ne dépend pas du réactif donc la transformation physique peut être vraiment *i.e.* il existe des conditions initiales pour lesquelles à l'état final, $x_f = x_{\text{max}} = n$ et où Q_r ne parvient jamais à

A l'état final, on aura dissous le maximum de saccharose. On fait une disjonction de cas :

➤ Si $n = 5,96$ mol alors on veut dissoudre $m = n \times M = 2,04 \cdot 10^3$ g de saccharose.

La sera dissoute mais c'est la de solubilité donc : $x_{\text{éq}} = n = 5,96$ mol.

➤ Si $n = 7$ mol $> 5,96$ mol alors on veut dissoudre une quantité trop importante au-delà de la de solubilité donc seulement $x_f = x_{\text{éq}} = n = 5,96$ mol sera dissous et il restera ...-... = mol ($m \approx 356$ g) de saccharose non dissous. Cette quantité restera et se déposera au fond du récipient. La transformation atteint

Pour ces 2 premiers cas, la solution est en sucre car elle contient le maximum de soluté possible. La constante d'équilibre qu'on note K_s pour cette transformation s'écrit :

$$K_s = Q_{r,\text{éq}} =$$

➤ Si $n = 4$ mol $< 5,96$ mol alors on peut dissoudre la du soluté donc on n'atteindra jamais l'équilibre donc $x_f = x_{\text{max}} =$ Il ne restera plus de sucre à l'état solide. On remarque que la disparition du solide correspond à une transformation et $x_f < x_{\text{éq}}$.

B. La dissociation

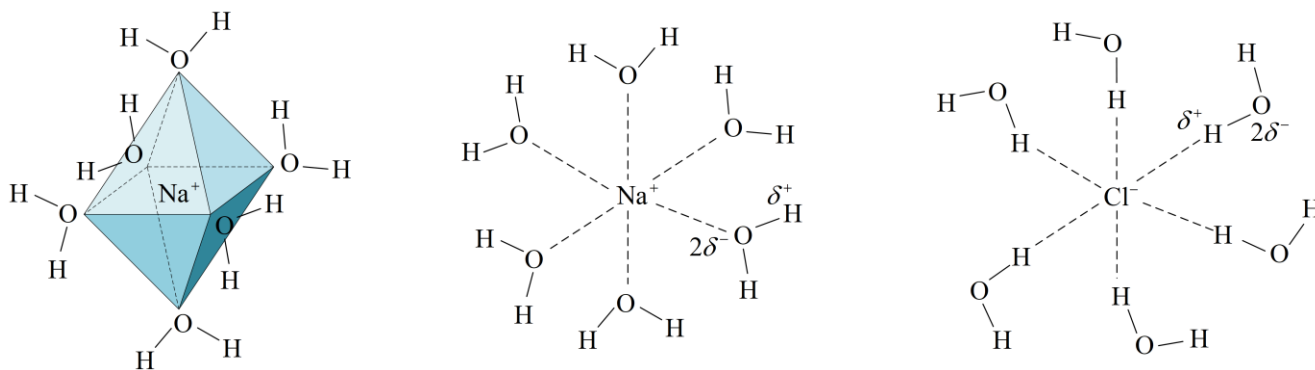
Certains solides et liquides font plus que se solvater dans l'eau, ils se dissocient.

C'est le cas du sel de table. C'est un cristal ionique de qui va se dissocier dans l'eau en ses ions qui le structurent puis chacun des ions sera solvaté :

dissociation :

solvatation :

La solvatation consiste à ce que les ions de la dissociation (ion sodium, ion chlorure) s'entourent de 6 molécules d'eau dans un environnement octaédrique :



Il est difficile de savoir si c'est la **dissociation** ou la **solvatation** qui a lieu en premier. Au final, les deux réactions se ramènent à une réaction de :

$$K_s = 38,0 \text{ à } 20^\circ\text{C (considérée quantitative en général)}$$

Lorsque la transformation a lieu en sens inverse *i.e.* dans le sens de formation du solide apparaissant hors de la solution sous forme de précipité, il s'agit d'une

Comment déterminer la solubilité du sel dans l'eau pour une quantité n de sel introduit dans un volume $V_{\text{eau}} = 2,00 \text{ L}$? Doit-on faire une disjonction de cas ?

1) On dresse un tableau d'avancement :

	$\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$		
E I ($x = 0$)			
E éq ($x = x_{\text{éq}}$)			

2) On cherche l'expression de la constante d'équilibre :

...

3) Pour déterminer la solubilité, on se place dans le cas où la solution est *i.e.* il va rester du réactif sous forme solide, $n > x_{\text{éq}}$, c'est le cas où la transformation est

On en déduit la solubilité par le calcul : $x_{\text{éq}} =$

La solubilité est la concentration à l'équilibre : $s =$

En effet, la concentration en ions correspond directement à la quantité de matière maximale de sel que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau, c'est donc bien la

4) Pour obtenir la **masse** maximale de sel que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau, il faut calculer la solubilité massique : $s_m = s \times M$ où $M(NaCl) = 58,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. D'où $s_m \approx \dots\dots\dots$

On peut donc dissoudre jusqu'à g de sel dans 1 L d'eau, le sel est donc moins soluble que le sucre dans l'eau (environ ... fois moins). Ci-contre une application de la "faible" solubilité du sel dans l'eau : les marais salants où on récupère le sel de l'eau de mer par évaporation de l'eau.



C . La précipitation

Un **précipité** est un

Tous les solides ne sont pas aussi solubles que le sucre ou le sel dans l'eau, c'est le cas du Dans les stations d'épuration, on utilise le phénomène de chloration comme dans les piscines pour "éliminer le plomb" des eaux usées. "Le chlore" a de nombreuses vertus dont celle de "précipiter le plomb" en milieu aqueux.



Salviati : Il faut faire attention aux abus de langage que les sujets de concours font aussi : "le chlore", ce sont les ions chlorure Cl^- en milieu aqueux, et "le plomb", ce sont les ions plomb II Pb^{2+} en milieu aqueux. Ils réagissent pour former du chlorure de plomb $PbCl_2$:

$$K' \gg 1 \text{ (quantitative)}$$

Ainsi, les ions Pb^{2+} sont transformés par la réaction en précipité $PbCl_2$ hors de la solution d'où l'expression "éliminer le plomb" ou "précipiter le plomb".

1 . Solubilité en eau pure

On cherche à déterminer la **solubilité** s du chlorure de plomb dans l'eau.

On notera X l'avancement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et x l'avancement en mol.

1) Réaction dans le sens de la **dissolution** :



$$K_s \approx 1,7 \cdot 10^{-5}$$

2) Tableau d'avancement en concentrations avec $X_{\text{éq}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

	$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$		
E I ($X = 0$)			
E éq ($X = X_{\text{éq}}$)			

3) ...

car $X_{\text{éq}} = s$

La constante d'équilibre de **dissolution du solide** K_s est très souvent une multiplication des concentrations des ions, c'est pourquoi on l'appelle le

4) $s =$ soit $4,5 \text{ g.L}^{-1}$ car $M(\text{PbCl}_2) = 278 \text{ g.mol}^{-1}$.

C'est une quantité pour un litre de solution par rapport au sucre ou au sel, on considère donc que le chlorure de plomb est dans l'eau et en général, en mettant des ions chlorure et des ions plomb ensemble, ils

2. Solubilité en solution

On reste sur l'exemple précédent du chlorure de plomb où on avait trouvé : $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$.

On suppose une concentration initiale non nulle C_0 en Pb^{2+} dans l'eau qui n'est donc **plus pure**. Cela va modifier la valeur de $X_{\text{éq}}$ et donc la valeur de la solubilité qu'on nomme s' pour pouvoir la comparer à la solubilité s dans l'eau pure.

	$\text{PbCl}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Cl}_{(aq)}^{-}$		
E I ($X = 0$)			
E éq ($X = X_{\text{éq}}$)			

D'où $K_s =$ avec $X_{\text{éq}} = s'$.

L'équation peut s'écrire : Si $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ alors $s' =$

Cette valeur est bien inférieure à $s = \dots \text{ mol.L}^{-1}$. On a bien $s' < s$.

La solubilité s d'un solide dans l'eau pure est toujours plus

.....

3. Conditions de précipitation

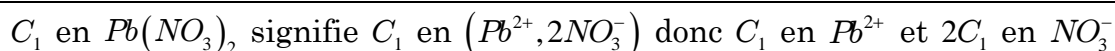
Enoncé : On considère un mélange de **nitrate de plomb** à une concentration C_1 et de **chlorure de sodium** à une concentration C_2 . Déterminer l'état d'équilibre du mélange.

Ces deux solides sont facilement **solubles** dans l'eau de sorte que les réactions suivantes soient considérées comme **totales** car la constante K_s associée est grande :

$$(s_m = 520 \text{ g.L}^{-1}, s = 1,57 \text{ mol.L}^{-1}, K_s \approx 15,5)$$

$$(s_m = 360 \text{ g.L}^{-1}, s = 6,2 \text{ mol.L}^{-1}, K_s \approx 38)$$

Salviati : Dans un exercice, s'il n'est pas indiqué de produit de solubilité alors le solide est déjà sous forme de ses ions associés. C'est le cas ici pour le nitrate de plomb par exemple :



L'état initial de ce système est donc une concentration C_1 en Pb^{2+} , $2C_1$ en NO_3^- et une concentration C_2 en Na^+ et en Cl^- . La transformation possible s'écrit :

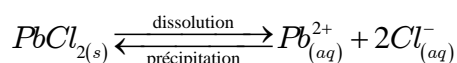


La constante d'équilibre s'écrit : $Q_r = \text{-----} =$

Le produit de solubilité K_s correspond à la réaction de tandis que $1/K_s$ correspond à la réaction de De manière plus générale,

Comment savoir si le solide va précipiter ou non ? On rappelle $K_s \approx 1,7 \cdot 10^{-5}$.

➤ 1^{er} état initial : $C_{Pb^{2+}} = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{Cl^-} = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ (cas plutôt rare)



On calcule $Q_{r,i} = \text{-----}$. On remarque $<$.

Donc la réaction a lieu dans le sens de Or, dans cet exemple, on n'a pas introduit de $PbCl_2$ donc

➤ 2^{ème} état initial : $C_{Pb^{2+}} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{Cl^-} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

On calcule $Q_{r,i} = [Pb^{2+}]_i [Cl^-]_i^2 = C_{Pb^{2+}} (C_{Cl^-})^2 \approx 7,5 \cdot 10^{-5}$.

On remarque $>$ donc la réaction a lieu dans le sens de

On suit la méthode **quantitative** pour calculer les concentrations à l'équilibre :

1) On considère la réaction de **précipitation** comme car $K' = \frac{1}{K_s} > 10^4$:

	$Pb_{(aq)}^{2+}$	+	$2Cl_{(aq)}^-$	\rightarrow	$PbCl_{2(s)}$
E I ($X=0$)					
E F ($X = X_{\max}$)					

On cherche le réactif limitant :

$$\begin{cases} 0,03 - X_{\max} = 0 \Leftrightarrow X_{\max} = 0,03 \text{ mol} \\ 0,05 - 2X_{\max} = 0 \Leftrightarrow X_{\max} = 0,025 \text{ mol} \end{cases} \quad \text{Le réactif limitant est , il en reste ... et pas zéro.}$$

2)3) On calcule la concentration ... à l'aide de la constante de dissolution du solide :

A l'équilibre, $K_s =$

4) On vérifie que ε est devant les concentrations initiales.

Salviati : La plupart du temps, c'est le cas, $\varepsilon \ll C_{Pb^{2+}}, C_{Cl^-}$ et l'exercice est terminé, les concentrations à l'état final sont toutes connues mais ce n'est pas le cas ici.

5) On ne peut pas simplifier le problème, on considère la transformation inverse comme en partant des résultats de la transformation totale obtenue dans le tableau :

	$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^-$		
E I' ($X' = 0$)			
E F' ($X' = X'_{\text{éq}}$)			

Puis on calcule sans approximation $X'_{\text{éq}}$: $K_s = [Pb^{2+}]_{\text{éq}} [Cl^-]_{\text{éq}}^2 = (0,005 + X'_{\text{éq}})(2X'_{\text{éq}})^2$

D'où A l'aide d'une calculatrice, on trouve $X'_{\text{éq}} \approx \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1}$

Dans l'état final, on aura formé $0,025 - X'_{\text{éq}} \approx \dots\dots\dots$ de $PbCl_{2(s)}$ pour 1 L de solution.

Salviati : On aurait pu reprendre la réaction $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2$ en la considérant comme équilibrée **depuis le début**. On obtient aussi une équation du 3^{ème} degré mais beaucoup plus difficile : $4X_{\text{éq}}^3 - 0,32X_{\text{éq}}^2 + 8,5 \cdot 10^{-3} X_{\text{éq}} - 5,8 \cdot 10^{-5} = 0 \Rightarrow X_{\text{éq}} \approx 0,0103 \text{ mol.L}^{-1}$.

D . Domaines d'existence

Pour faciliter la lecture des constantes d'équilibre, on a l'habitude de définir la grandeur sans unité pK_s (p pour potentiel en référence au pH) associée au K_s tel que :

$$\boxed{}$$

où $\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}$ logarithme de base 10. $y = \log x \Leftrightarrow x = 10^y$ comme $y = \ln x \Leftrightarrow x = e^y$

Remarque : $\log x$ et 10^x sont des **fonctions réciproques** comme \exp et \ln :

e^x	$\ln x$	$e^{\ln x} = \ln(e^x) = x$

Ordres de grandeur :

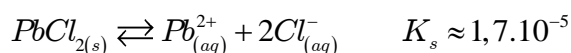
solide	$NaCl$	$Pb(NO_3)_2$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$PbCl_2$	PbI_2
pK_s	-1,58	-1,19	-0,77	+4,77	+8,10

Plus le pK_s est petit, plus la constante K_s est, **plus le solide est en général dans l'eau**. Rigoureusement, il faudrait comparer les solubilités (massiques).

1. Domaines d'existence

Pour tracer un diagramme de domaines d'existence, il est nécessaire de choisir une concentration de référence pour un des ions considérés.

➤ On fixe la concentration de Pb^{2+} à $C_0 = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ et on cherche le domaine de concentration en Cl^- pour lequel il y aura précipitation *i.e.* lorsque **le précipité existe**.



Le précipité **existe** lorsque $\boxed{>}$, dans ce cas, la réaction a alors lieu dans le sens de formation du réactif, sens de formation du précipité :

$$Q_r =$$

Soit le potentiel Chlore : $=$ tel que $[Cl^-] =$ en mol.L^{-1}

En prenant l'opposé du log, l'inégalité devient : $=$

(Le log est une fonction croissante mais pas la fonction opposée donc le signe change)

Le précipité $PbCl_2$ existe donc lorsque pCl

Graphiquement :

➤ On fixe la concentration de Cl^- à $C_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et on cherche le domaine de concentration en Pb^{2+} pour lequel il y a précipitation *i.e.* pour lequel **le précipité existe**.

Le précipité **existe** lorsque $\boxed{Q_r > K_s}$, dans ce cas, la réaction a alors lieu dans le sens de formation du réactif, sens de formation du précipité :

$$Q_r =$$

Soit le potentiel Plomb : $=$ tel que $[Pb^{2+}] =$ en mol.L⁻¹

En prenant l'opposé du log, l'inégalité devient : pPb

Le précipité $PbCl_2$ existe donc lorsque pPb

Graphiquement :

En rouge, pour les concentrations initiales choisies à la page 8, on se trouve bien dans le domaine d'existence du précipité que ce soit sur le diagramme du plomb ou du chlore pour lequel on avait trouvé une quantité en précipité formé de 0,0103 mol par litre de solution.

2. Coexistence des espèces

On s'intéresse aux autres solides faisant intervenir les ions Pb^{2+} pour pouvoir placer leurs domaines d'existence sur le diagramme du Plomb *i.e.* l'axe des pPb :

$$pKs = -1,19$$

$$pKs = +8,10$$

On choisit les mêmes concentrations initiales pour les ions nitrate et les ions iodure que pour les ions chlorure : $C_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour comparer ce qui est comparable.

Les coefficients stœchiométriques étant les mêmes, on aura par analogie les mêmes calculs pour $Pb(NO_3)_2$ et PbI_2 que pour $PbCl_2$: $Q_r = [Pb^{2+}][NO_3^-]^2$ et $Q_r = [Pb^{2+}][I^-]^2$.

Le calcul menant alors à

Pour le **nitrate** de plomb, le précipité existe pour

Pour le **iodure** de plomb, le précipité existe pour

Pour une concentration en Pb^{2+} à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pPb \approx 1,52$, $PbCl_2$ et PbI_2 précipitent mais pas $Pb(NO_3)_2$. Il faut atteindre une concentration de $10^{-pPb} = 10^{+3,79}$ pour le voir précipiter avec la concentration fixée de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en NO_3^- , ce qui est en milieu aqueux, le nitrate de plomb ne précipite donc Par conséquent, si on met du nitrate de plomb en solution aqueuse, il se dissociera **toujours** en Pb^{2+} et NO_3^- .

Par ailleurs, le domaine de $Pb(NO_3)_2$ est des domaines des ions halogènes donc les transformations suivantes auront lieu à ces concentrations :

(précipitation du chlorure de plomb)

(précipitation du iodure de plomb)

De même, les domaines de $PbCl_2$ et I^- sont

S'ils sont présents à ces concentrations, ils vont

(précipitation du iodure de plomb de constante K)

A travers cette transformation, on retrouve la **plus forte tendance** du chlore à attirer à lui un électron que l'iode pourtant de la même famille. En effet, l'électronégativité du chlore est **supérieure** à celle de l'iode donc on forme logiquement Cl^- aux dépens de I^- .

$K =$

Toutefois, si la concentration initiale en iodure vaut

$C'_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ alors PbI_2 précipite lorsque :

$$pPb < 8,10 + 2 \log(0,001) \Rightarrow pPb < \dots\dots\dots$$

Les domaines de $PbCl_2$ et I^- ne seront plus disjoints mais ceux de PbI_2 et Cl^- oui, la transformation aura lieu dans l'autre sens :

II . L'acidité en milieu aqueux

On s'intéresse aux valeurs de pH mesurés au pHmètre de l'eau utilisée en laboratoire :

eau	pH
pure, fraîchement distillée	
pure, laissée à l'air libre	

Objectif : Expliquer le pH de ces eaux. Pourquoi sont-ils différents ?

A . Autoprotolyse de l'eau

On s'intéresse à l'eau **pure**. De manière générale, le pH est défini par : $pH = -\log(a_{H^+})$

(en mol.L⁻¹)

où $[H_3O^+]$ est la concentration en ions **oxonium** dans le milieu au moment de la mesure donc lorsque la solution est à l'équilibre. L'ion H^+ est l'ion

1. Acide et base selon Brönsted (1923)

Pourquoi l'eau pure contient-elle une quantité même très faible d'ions oxonium ?

La seule possibilité est que l'eau réagisse avec elle-même : c'est l'**autoprotolyse** de l'eau :

La constante K_e de l'autoprotolyse de l'eau est appelé de l'eau.

Dans ce modèle de Brönsted, on considère qu'une molécule d'eau perd un proton H^+ :

(déprotonation)

L'eau a un caractère **acide** : un **acide** est

En sens inverse, cette réaction montre que l'ion hydroxyde HO^- est une

Dans ce modèle de Brönsted, ce proton H^+ est gagné par une autre molécule d'eau :

(protonation)

L'eau a un caractère **basique** : une **base** est

En sens inverse, cette réaction montre que l'ion oxonium H_3O^+ est un

Une espèce chimique comme l'eau pouvant jouer le rôle selon les cas parfois d'acide, de base ou des deux est appelé ou

Pour une quantité non négligeable d'eau (vrai pour plus de 0,1 μL d'eau environ) :

	$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$			
E I ($X=0$)	excès	excès		
E éq ($X=X_{\text{éq}}$)	excès	excès		

Le produit ionique de l'eau s'écrit :

...

$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7$. On retrouve bien le pH de l'eau pure.

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est **toujours** respecté (voir page15) : les concentrations en ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- sont liés par la constante K_e à chaque instant.

2. Acide fort /base forte

Un acide est fort lorsque

Faisant intervenir des gaz et liquides présents hors de la solution, chacune de ces réactions est considérée comme **totale** dans l'eau aux concentrations usuelles ($< 10 \text{ mol.L}^{-1}$).

Chacune de ces réactions peut s'écrire plus simplement sous la forme d'une déprotonation comme par exemple : Les bases associées à ces acides (ions chlorure, ions nitrate et ions sulfate) sont en terme de basicité dans l'eau.

Salviati : Dans un exercice, une concentration C en acide fort signifie une concentration C en H_3O^+ au départ, si c'est un diacide fort comme H_2SO_4 , cela signifie $2C$ en H_3O^+ .

Exemple classique :

En dissolvant 0,10 mol de HCl resp. 0,10 mol de H_2SO_4 dans 1 L d'eau, on peut tout de suite considérer qu'on a mol.L⁻¹ d'ions H_3O^+ resp. mol.L⁻¹ d'ions H_3O^+ dans l'eau. D'où $pH = -\log(\dots) = \dots$ pour HCl resp. $pH = -\log(\dots) \approx \dots$ pour H_2SO_4 .

Une base est forte lorsque

Faisant intervenir des gaz et liquides présents hors de la solution, chacune de ces réactions est considérée comme **totale** dans l'eau aux concentrations usuelles ($< 10 \text{ mol.L}^{-1}$).

Les acides associés à ces bases (ions sodium et ions potassium) sont

On ne constate pas directement le captage d'un proton tel qu'est définie une base.

Toutefois, cette réaction supposée totale impose la concentration en ions HO^- dans la solution et donc indirectement la concentration en H_3O^+ à cause du produit ionique K_e .

Salviati : Une concentration C en base forte signifie une concentration C en HO^- .

Exemples classiques :

➤ En dissolvant 0,10 mol de $NaOH$ dans 1 L d'eau, on peut tout de suite considérer qu'on a $C_0 = \dots \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions HO^- dans l'eau. On en déduit la concentration en ions H_3O^+ :

...

➤ En mélangeant 0,10 mol de HCl et 0,10 mol de $NaOH$, on a donc au départ mol de H_3O^+ et mol de HO^- , un acide fort et une base forte réagissent selon la réaction :

$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \text{ (quantitative)}$$

Un acide fort et une base forte **à la même concentration** en formant de l'eau en solution aqueuse. Il ne reste que l'eau qui va donc se dissocier selon l'autoprotolyse qui la concerne $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$ pour arriver à l'équilibre où :

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \boxed{pH = \dots}$$

De façon industrielle, on peut aussi écrire :

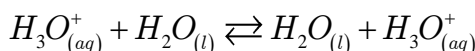
Un mélange acide chlorhydrique / soude en quantités égales forment de

3. Couples acide/base de l'eau

On définit la **constante d'acidité** K_a comme la constante d'équilibre de
..... pour former sa base conjuguée. On définit alors $\boxed{pKa = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pKa}}$

Dans l'eau, tous les acides forts se ramènent à

On définit le couple de l'eau : H_3O^+ / H_2O tel que l'acide (l'ion oxonium) se dissocie selon :



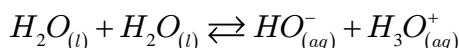
Lorsque l'ion oxonium se dissocie dans l'eau, le proton ne fait que passer d'une molécule d'eau à une autre. Rien ne se passe et on peut calculer la constante d'acidité de ce couple :

$$\text{Pour ce couple } H_3O^+ / H_2O, K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1$$

Pour tout **acide fort**, on a toujours en solution aqueuse : $pKa = -\log \dots = \dots$

Dans l'eau, toutes les bases fortes se ramènent à

On définit le couple de l'eau : H_2O / HO^- tel que l'acide (.....) se dissocie selon :



On reconnaît pour ce couple, la réaction d'.....

La **constante d'acidité** K_a est donc telle que : $K_a =$

Pour toute **base forte**, on a toujours en solution aqueuse : $pKa = -\log \dots = \dots$

➤ *Diagrammes de distribution :*

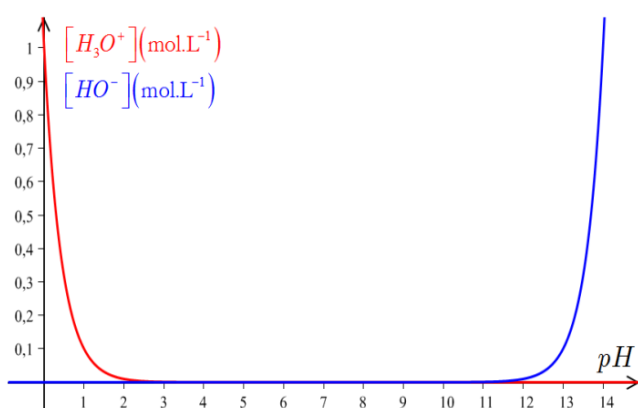
Dans l'eau, on peut observer l'évolution des concentrations en ions oxonium et en ions hydroxyde graphiquement en fonction du pH . En effet :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow \log[H_3O^+] =$$

↳ fonction linéaire, droite passant par l'origine logarithmique c'est-à-dire $\log(1) = 0$

$$\boxed{[HO^-] =} \quad (\text{relation très utile}) \Rightarrow \log[HO^-] =$$

↳ fonction affine croissante, lorsque $pH = 14$ alors $[HO^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$



L'échelle en ordonnée est logarithmique sur le 2nd diagramme comme le diagramme de G_{dB} en électricité, comme le diagramme hP en thermodynamique.

B. Couples acide/base

On s'intéresse aux acides et aux bases qui ne se dissocient pas totalement dans l'eau mais qui tendent vers un équilibre : ce sont les acides et les bases

1. Acide faible : l'acide acétique

L'**acide éthanoïque** ou acétique est le principal constituant du

C'est un acide faible car la molécule associée libère un proton et le donne à l'eau mais pas systématiquement de sorte qu'on atteigne un équilibre :



Il est important de noter que les constantes d'acidité sont définies en considérant que tous les réactifs sont déjà dissous en solution, en particulier, les molécules organiques.

Couple acide/base : CH_3COOH / CH_3COO^- La base conjuguée est l'ion

Constante du couple : $pK_{a1} = 4,8$

Le pH d'une solution donnée d'acide éthanoïque se calcule en passant par un tableau d'avancement et la constante d'acidité qui s'écrit ici :

$$K_{a1} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}}$$

De manière générale, on note A l'acide et B la base d'où $K_a = \frac{[B]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}$

En prenant l'opposé du log :

D'où :



avec $[A]_{\text{éq}}$ et $[B]_{\text{éq}}$ les concentrations **à l'équilibre** de l'acide et de la base en mol.L⁻¹.

2. Diagrammes de prédominance

On omettra l'indice **éq** dans cette partie par faciliter la lecture.

Comment savoir si on a plus d'acide ou plus de base selon le pH ?

➤ L'acide et la base ont la même concentration lorsque $[A] = [B]$

...

(4,8 pour le couple étudié)

➤ L'acide est **majoritaire** en solution lorsque $[A] \gg [B]$ soit à partir de $[A] > 10[B]$

...

(3,8 pour le couple étudié)

➤ La base est **majoritaire** en solution lorsque

...

(..... pour le couple étudié)

➤ *Diagramme de prédominance :*

Plus on s'éloigne du pK_a vers les pH petits, plus **l'acide est prépondérant** : fois plus d'acide que de base à $pK_a - 2$. Plus on s'éloigne du pK_a vers les pH grands, plus la **base est prépondérante** : 1000 fois plus de base que d'acide à

➤ *Diagramme de distribution* :

Si les coefficients stœchiométriques valent 1 pour l'acide et la base ce qui est souvent le cas, un acide de concentration initiale C_0 qui s'est dissocié dans l'eau est tel que $[A] =$ et $[B] =$ où X est l'avancement en mol.L^{-1} . Donc :

$$\boxed{[A] + [B] = C_0} \quad (\text{conservation de l'espèce chimique})$$

On fixe cette **concentration de référence** C_0 comme lors des diagrammes d'existence.

On étudie les courbes de distribution c'est-à-dire les proportions en acide et en base *i.e.* les rapports entre les concentrations et la concentration de référence en fonction du pH :

A $pH = pK_a$, on a *i.e.*

3. Base faible : l'ammoniaque

L'**ammoniaque** est la solution aqueuse dans laquelle est dissous l'ammoniac gazeux $NH_{3(g)}$. C'est une car la molécule associée $NH_{3(aq)}$ capte un proton en le prenant à l'eau mais pas systématiquement de sorte qu'on atteigne un équilibre :

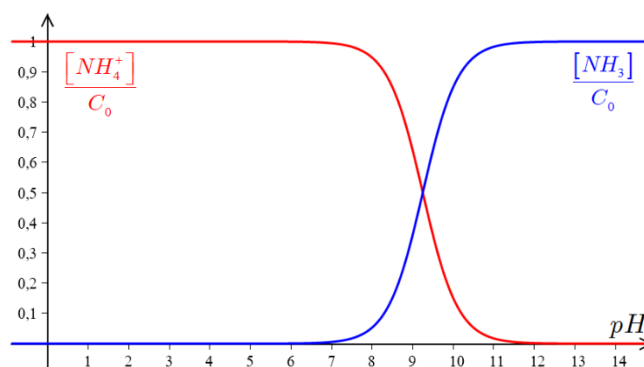
Couple acide/base : NH_4^+ / NH_3

L'acide conjuguée est l'ion

Constante du couple : pK_{a_2} à déterminer.

On dispose des courbes de distribution :

On en déduit graphiquement la valeur du pK_a du couple de l'ammoniac : $pK_{a_2} \approx$



@Simplicius Bien se rappeler que K_s correspond à la réaction de **dissolution** d'un solide et non sa précipitation et K_a correspond à la réaction de **l'acide avec l'eau** et non la base.

Pour déterminer K_{b2} , il faut connaître K_{a2} qui correspond à la dissociation de l'acide donc :

...

On en déduit K_{b2} en faisant astucieusement apparaître le produit ionique de l'eau :

...

4. Mélange acidobasique

Comment évaluer les réactions dans un mélange d'acide et de base ?

Exemple d'énoncé : On suppose un mélange de vinaigre à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et de solution ammoniacale à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, trouver les concentrations des espèces présentes à l'équilibre.

1) On inventorie les espèces en présence : (ne pas oublier l'eau)

2) On classe sur un axe orienté les domaines de prédominances :

(ne pas oublier les couples de l'eau)

3) On écrit la **réaction prépondérante (RP)** *i.e.* la réaction avec la plus grande constante K *i.e.* la réaction qui va "imposer" les valeurs des concentrations des espèces à l'équilibre.

Elle correspond en général à la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

D'après le diagramme, l'acide le plus fort est CH_3COOH et la base la plus forte est NH_3 :

					$K =$
E I					
E F					

La réaction prépondérante noté RP1 est car CH_3COOH et NH_3 ont des domaines Lorsque 2 espèces ont des domaines de prédominance alors elles réagissent entre elles et la réaction doit être considérée comme

Le réactif limitant est CH_3COOH .

4) Il reste mol.L^{-1} de NH_3 et on a formé mol.L^{-1} de CH_3COO^- et de NH_4^+ .

Ensuite, on recommence les étapes 1) 2) et 3) pour trouver la réaction prépondérante.

- 1) Il reste en solution : (ne pas oublier l'eau)
- 2) Toutes les espèces ont des domaines sur le diagramme, une réaction quantitative n'est plus envisageable, toutefois on cherche la réaction prépondérante
D'après le diagramme, l'acide le plus fort est NH_4^+ et la base la plus forte est NH_3 mais une réaction entre un acide et sa base conjuguée ne résout pas le problème.
- 3) On fait la liste de toutes les réactions possibles, celle qui a le K le plus grand est la RP :

4) On étudie les concentrations imposées par la réaction prépondérante RP2 à l'aide d'un tableau d'avancement et on déduit l'avancement à l'aide de la constante d'équilibre.

Dans cet exemple, suivre la méthode de la réaction quantitative fonctionne bien :

...

5) On vérifie que considérer RP1 comme **totale** était correcte *i.e.* l'avancement calculé à la RP2 doit être négligeable devant l'avancement maximal de la RP1 :

On peut en déduire le pH grâce à la relation ...

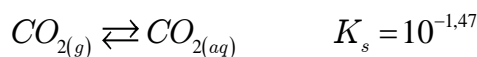
On peut aussi utiliser ... qui donne le même résultat.

C . Polyacide et diagrammes

Pourquoi de l'eau pure laissée au contact de l'air devient acide avec $pH \approx 5,6$?

1 . Dissolution du CO_2 dans l'eau

L'eau pure laissée à l'air libre permet au CO_2 même en très faible quantité dans l'air de se dissoudre et rendre le pH acide. Les molécules de CO_2 sont alors solvatées par l'eau.



Connaissant la pression partielle du CO_2 dans l'air : $P_{CO_2} = 38 \text{ Pa} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$, on peut en déduire la concentration en CO_2 dissous à l'équilibre dans l'eau pure (loi de Henry) :

...

Le CO_2 peut réagir avec l'eau conduisant à la libération de protons :

...

Tout se passe comme si le CO_2 était un acide.

D'après le modèle des ions oxonium de Brønsted, on peut écrire en milieu aqueux :

1 ^{ère} acidité :	...	$K_{a1} = 10^{-6,35}$
2 ^{ème} acidité :	...	$K_{a2} = 10^{-10,32}$

Culture scientifique :

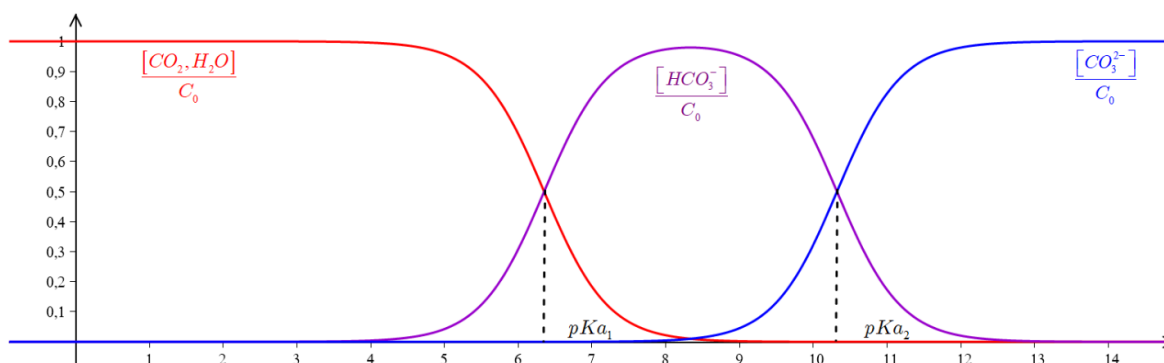
L'entité CO_2, H_2O est parfois écrite H_2CO_3 par facilité, c'est l'**acide carbonique** puisqu'il est formé à partir du **gaz carbonique**, le dioxyde de carbone CO_2 . Mais l'acide carbonique H_2CO_3 n'existe pas réellement, on parle donc d'acide hypothétique.

L'espèce CO_2, H_2O peut libérer jusqu'à 2 protons, c'est donc un

La dissociation de l'ion HCO_3^- dans l'eau conduit à la formation de l'ion CO_3^{2-} qui est donc une car elle peut capter 2 protons.

On peut observer les domaines de prédominance de chaque espèce sur un diagramme :

On dispose des courbes de distribution :



2. Résolution du problème

On applique la méthode pour déterminer le pH :

- 1) Espèces en solutions : H_2O , CO_2 (ne pas oublier l'eau)
- 2) L'eau et le CO_2 ont des domaines donc pas de réaction
- 3) Les réactions possibles sont :

(RP)

E I ($X=0$)				
E éq ($X=X_{\text{éq}}$)				

4) ...

On obtient $X_{\text{éq}} = [H_3O^+] =$

On en déduit une valeur de $pH \approx \dots$ ce qui est proche de la valeur mesurée page 11.

Le CO_2 est bien quelle que soit la méthode de purification (distillée, déminéralisée, permutée, osmosée, etc...).

Si les eaux minérales possèdent un pH autour de 7, c'est grâce à l'ion HCO_3^- essentiel à la vie et capable dans une certaine mesure de maintenir la du pH grâce à ses propriétés d'....., il peut réagir avec lui-même tout comme l'eau :

...

III. Solubilité et pH

 **Culture scientifique :**

Le pH d'une eau potable varie entre 5,5 et 9,5. Il se situe généralement entre 6 et 8.

Un pH élevé correspond à une eau **calcaire** ou souillée par des matières organiques.

Un pH bas correspond à une eau **corrosive** ou agressive des régions granitiques.

Il est facile de reconnaître, sans test, la nature de son eau : avec une eau **douce**, le savon mousse et on a du mal à se débarrasser du savon. Au contraire, une eau **dure** donc calcaire élimine très vite le savon et même donne des mains un peu rêches après lavage.

3) On simplifie le problème par disjonction de cas selon les domaines de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH en ne tenant compte que des espèces majoritaires :

➤ A $pH < pK_{a_1} - 1 \Leftrightarrow pH < 5,35$, l'espèce qui prédomine est :

Donc $s \approx$ car $[CO_2, H_2O] \gg [HCO_3^-]$, $[CO_2, H_2O] \gg [CO_3^{2-}]$

D'où

et :

@Simplicius Ne pas confondre K et $pK = -\log K$

➤ A $pK_{a_1} + 1 < pH < pK_{a_2} - 1 \Leftrightarrow 7,35 < pH < 9,32$, l'espèce qui prédomine est l'ion HCO_3^- :

$s \approx [HCO_3^-]$ car

D'où

➤ A $pH > pK_{a_2} + 1 \Leftrightarrow pH > 11,32$, l'espèce qui prédomine est l'ion : $s \approx$

D'où $s \approx$

et $\log(s) =$

On constate que la solubilité avec l'acidité du milieu c'est pourquoi pour nettoyer le calcaire, il est préconisé d'utiliser du **vinaigre** (attention à l'odeur), du **jus de citron** (cher) ou de **l'acide chlorhydrique concentré** (attention à la concentration) qui sont acides et permettent de mieux le calcaire plutôt que de l'eau du robinet.

Table des matières

I . La solubilité en milieu aqueux	2
A . La solvatation	2
B . La dissociation	3
C . La précipitation	5
1 . Solubilité en eau pure	5
2 . Solubilité en solution	6
3 . Conditions de précipitation	6
D . Domaines d'existence	8
1 . Domaines d'existence	9
2 . Coexistence des espèces	10
II . L'acidité en milieu aqueux	11
A . Autoprotolyse de l'eau	11
1 . Acide et base selon Brönsted (1923)	12
2 . Acide fort /base forte	12
3 . Couples acide/base de l'eau	14
B . Couples acide/base	15
1 . Acide faible : l'acide acétique	15
2 . Diagrammes de prédominance	16
3 . Base faible : l'ammoniaque	17
4 . Mélange acidobasique	18
C . Polyacide et diagrammes	19
1 . Dissolution du CO_2 dans l'eau	19
2 . Résolution du problème	21
III . Solubilité et pH	21
Table des matières	24