

Chapitre C4

Réactions acide-base et de précipitation

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|--|
| Réactions acido-basiques : <ul style="list-style-type: none">— constante d'acidité ;— diagramme de prédominance, de distribution ;— exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac. | Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse. Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH...) et des observations expérimentales. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution. |
| Réactions de dissolution ou de précipitation : <ul style="list-style-type: none">— constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ;— solubilité et condition de précipitation ;— domaine d'existence ;— facteurs influençant la solubilité. | Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable. <i>Capacité expérimentale : mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</i> <i>Capacité expérimentale : illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.</i> |

Questions de cours

- Définir un acide et une base et caractériser un couple acide-base par sa constante d'acidité.
- Donner les couples de l'eau, écrire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau et préciser la définition du produit ionique de l'eau.
- Définir un acide ou une base forte dans l'eau et citer des exemples.
- Établir le diagramme de prédominance des espèces conjuguées d'un couple acide faible / base faible en fonction du pH.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique quelconque. Justifier à l'aide d'une combinaison linéaire d'équations.
- À quelle condition portant sur les constantes d'acidité une réaction acido-basique est-elle thermodynamiquement favorisée ? Interpréter à l'aide d'une superposition de diagrammes de prédominance.
- Définir le produit de solubilité d'une espèce ionique.
- Énoncer et justifier la condition de précipitation.
- Définir la solubilité et indiquer quelques facteurs qui ont un effet sur sa valeur.

Document 1. Couples acide / base

| Noms | Formules |
|---|--|
| acide chlorhydrique / ion chlorure | HCl/Cl^- |
| acide éthanoïque (ou acétique) / ion éthanoate (ou acétate) | $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ |
| ion ammonium / ammoniac | $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ |
| acide nitrique / ion nitrate | $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ |
| acide sulfurique / ion hydrogènesulfure | $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ |
| ion hydrogènesulfure / ion sulfure | $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ |
| acide phosphorique / ion dihydrogénophosphate | $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ |
| ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénéphosphate | $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ |
| ion hydrogénéphosphate / ion phosphate | $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ |
| acide carbonique / ion hydrogénocarbonate | $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ |
| ion hydrogénocarbonate / ion carbonate | $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ |
| ion hydronium / eau | $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ |
| eau / ion hydroxyde | $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ |

Document 2. Classification de couples acide faible / base faible

| Base | $\text{p}K_A$ à 25 °C | Acide |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| HO^- | 14,00 | H_2O |
| S^{2-} | 12,90 | HS^- |
| HPO_4^{2-} | 12,32 | PO_4^{3-} |
| CO_3^{2-} | 10,25 | HCO_3^- |
| CN^- | 9,31 | HCN |
| NH_3 | 9,20 | NH_4^+ |
| ClO^- | 7,55 | HClO |
| HPO_4^{2-} | 7,21 | H_2PO_4^- |
| HS^- | 7,04 | H_2S |
| HCO_3^- | 6,12 | H_2CO_3 |
| CH_3COO^- | 4,75 | CH_3COOH |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ | 4,19 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ |
| HCOO^- | 3,75 | HCOOH |
| F^- | 3,17 | HF |
| H_2PO_4^- | 2,12 | H_3PO_4 |
| SO_4^{2-} | 1,92 | HSO_4^- |
| H_2O | 0,00 | H_3O^+ |

Exercice de cours A. Solution d'acide chlorhydrique

On fabrique une solution en dissolvant de l'acide chlorhydrique à la concentration c_0 .

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique dissous avec l'eau. Que peut-on dire de cette réaction ?
2. En déduire le pH de la solution.

Exercice de cours B. Solution de soude

On fabrique une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration c_0 en soluté apporté. Déterminer son pH.

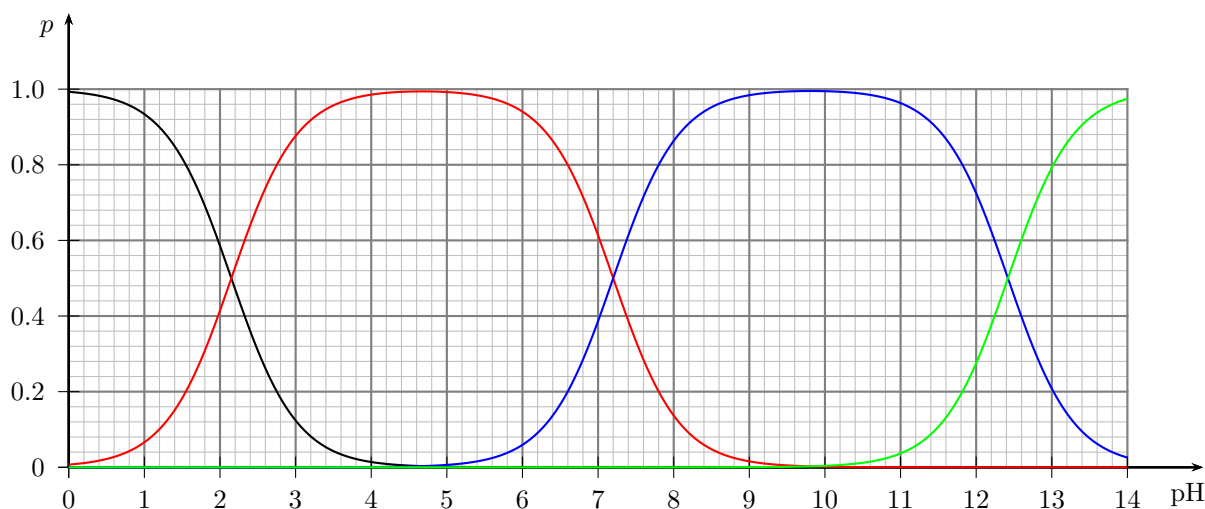
Exercice de cours C. Solution d'acide acétique

On fabrique une solution en dissolvant de l'acide acétique à la concentration c_0 .

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique dissous avec l'eau.
2. Donner sa constante d'équilibre. Que peut-on dire de cette réaction a priori ?
3. Déterminer l'état d'équilibre de façon approchée.
4. En déduire le pH de la solution.

Exercice de cours D. Acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide. Le diagramme de distribution de ses différentes espèces est donné ci-dessous :



1. Écrire les formules des 4 espèces et associer chacune à une courbe de répartition.
2. Déterminer graphiquement le $\text{p}K_A$ des 3 couples formés.
3. Tracer le diagramme de prédominance.
4. Une solution d'acide phosphorique de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est portée à $\text{pH} = 5$. Quelle espèce domine ? Quelle hypothèse peut-on faire sur sa concentration ?
5. En utilisant les valeurs des constantes d'acidité, déterminer les concentrations des autres espèces.
6. L'hypothèse effectuée est-elle vérifiée ?

Exercice de cours E. Réaction

On dispose d'un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac de concentration $C_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y ajoute un volume $V_2 = 1 \text{ mL}$ d'une solution acide nitrique de concentration $C_2 = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la réaction prépondérante et calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on en conclure ?
2. En déduire l'état final du système, ainsi que son pH.

Exercice de cours F. Solubilité de l'iodure de plomb

On étudie la solubilité de l'iodure de plomb (II) PbI_2 dans l'eau pure.

On donne $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,1$ et $M(\text{PbI}_2) = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de dissolution du soluté. Donner sa constante d'équilibre.
2. Quand le soluté est versé en excès, quel est l'avancement volumique à l'équilibre ?
3. En déduire sa solubilité molaire et massique.

Exercice de cours G. Solubilité du chlorure d'argent AgCl par effet d'ion commun

On cherche à calculer la solubilité s du chlorure d'argent ($pK_s = 9,75$) dans une solution contenant déjà des ions chlorure à la concentration c (effet d'ion commun).

1. Calculer la solubilité molaire s_0 dans l'eau pure.
2. Exprimer la solubilité s dans une solution d'ions chlorure en fonction de c et s_0 .
3. Calculer s pour $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour $c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure.
4. Simplifier l'expression de s dans les cas $c \ll s_0$ et $c \gg s_0$.
5. Tracer le diagramme asymptotique de $ps = -\log(s)$ en fonction de $pc = -\log(c)$.

Exercice de cours H. Solubilité du chlorure d'argent en milieu ammoniacal

On dissout du chlorure d'argent dans une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En présence d'ammoniac, les ions argent peuvent former un complexe de diammine argent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ avec une constante de formation globale $\beta_2 = 10^{7,2}$.

1. Écrire la réaction de formation du complexe et exprimer sa constante de formation globale β_2 . En déduire l'expression de $\beta_2 K_s$.
2. Puisque $\beta_2 \gg 1$, on fait l'hypothèse que la formation du complexe est quasi-totale, et que les ions argent sont limitants. Pour une solution saturée, exprimer toutes les concentrations des ions en fonction de s .
3. En déduire s en utilisant l'expression de $\beta_2 K_s$.
4. Vérifier la validité de l'hypothèse en calculant $[\text{Ag}^+]_{eq}$.

Exercice de cours I. Condition de précipitation

Un précipité de sulfate de calcium apparaît-il dans les différentes conditions expérimentales suivantes ? Donner la composition à l'équilibre.

On donne le produit de solubilité $pK_s(\text{CaSO}_4) = 4,62$.

1. Dans $V = 1 \text{ L}$ de solution, on introduit $n_0 = 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions calcium Ca^{2+} et $n_1 = 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions sulfate SO_4^{2-} .
2. Dans $V = 1 \text{ L}$ de solution, on introduit $n_0 = 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions calcium Ca^{2+} et $n_2 = 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions sulfate SO_4^{2-} .

Exercice de cours J. Diagramme d'existence de l'hydroxyde de fer

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est $pK_s = 15$. Dans une solution de volume $V = 100 \text{ mL}$ et de concentration initiale $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on fait varier sans modification de volume le pH par addition de pastilles de soude (NaOH).

On donne $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

1. Tracer le diagramme d'existence du précipité sur un axe de pH.
2. On verse de la soude jusqu'à atteindre $\text{pH} = 9$ à l'équilibre. Donner la composition de la solution.

Exercice 1. Solubilité du nitrite d'argent (★)

Les ions nitrite NO_2^- présents dans le nitrite d'argent ont un caractère basique. Le but de l'exercice est de déterminer l'effet du pH sur la solubilité s dans ce cas.

Données : $\text{p}K_s(\text{AgNO}_2) = 3,8$; $\text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,5$.

1. Dans quel domaine de pH, les ions NO_2^- prédominent-ils largement ?
Déterminer l'expression de la solubilité dans ce domaine.
2. Dans quel domaine de pH, HNO_2 prédomine-t-il largement ?
Dans ce domaine, exprimer $[\text{NO}_2^-]_{eq}$ en fonction de s , pH et $\text{p}K_A$.
En déduire l'expression de la solubilité en fonction du pH dans ce domaine.
3. Tracer le diagramme asymptotique de la courbe de solubilité $\text{ps} = -\log(s) = f(\text{pH})$.

Exercice 2. Ammoniaque (★★)

L'ammoniaque est une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , obtenue par dissolution de l'ammoniac gazeux. On en trouve dans le commerce avec un pourcentage massique de 28 % en ammoniac. On mesure sa densité : $d = 0,95$.

On réalise une dilution de la solution commerciale d'un facteur 100.

1. Exprimer la masse d'ammoniac contenue dans un volume V de solution commerciale.
2. En déduire la concentration molaire en ammoniac de la solution diluée.
3. Écrire la réaction prépondérante ayant conduit à l'équilibre.
4. En déduire le pH de la solution diluée.

Exercice 3. Vitamine C (★★)

La vitamine C, dont le nom est acide ascorbique, est un diacide de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ que l'on notera AscH_2 .

Données à 25 °C : $\text{p}K_{A1}(\text{AscH}_2/\text{AscH}^-) = 4,2$; $\text{p}K_{A2}(\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de l'acide ascorbique en fonction du pH de la solution.
2. On dissout dans un verre d'eau distillé de volume $V = 100 \text{ mL}$ un comprimé contenant une masse $m = 500 \text{ mg}$ d'acide ascorbique. Déterminer l'état d'équilibre de la solution obtenue, ainsi que son pH. Commenter le résultat.
3. La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisée en mélangeant l'acide ascorbique AscH_2 et de l'ascorbate de sodium AscHNa . Un comprimé de vitamine C tamponnée de masse $m = 500 \text{ mg}$ en principe actif (c'est-à-dire en acide ascorbique total une fois l'ascorbate transformé en acide ascorbique dans l'estomac) est dissous dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau distillée. La solution obtenue a un $\text{pH} = 4,4$.
Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce cachet.

Exercice 4. Régulation du pH sanguin (★★)

L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or, la survie des cellules nécessite que le pH varie très peu autour d'une valeur optimale. Ainsi le sang humain constitue un milieu tamponné : son pH varie très peu par addition d'un acide ou d'une base ou par dilution. Le pH reste compris dans l'intervalle $[7,36; 7,44]$ en temps normal.

Données des constantes d'acidité à 37 °C : $\text{p}K_e = 13,6$; $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,1$; $\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,1$; $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-) = 3,9$.

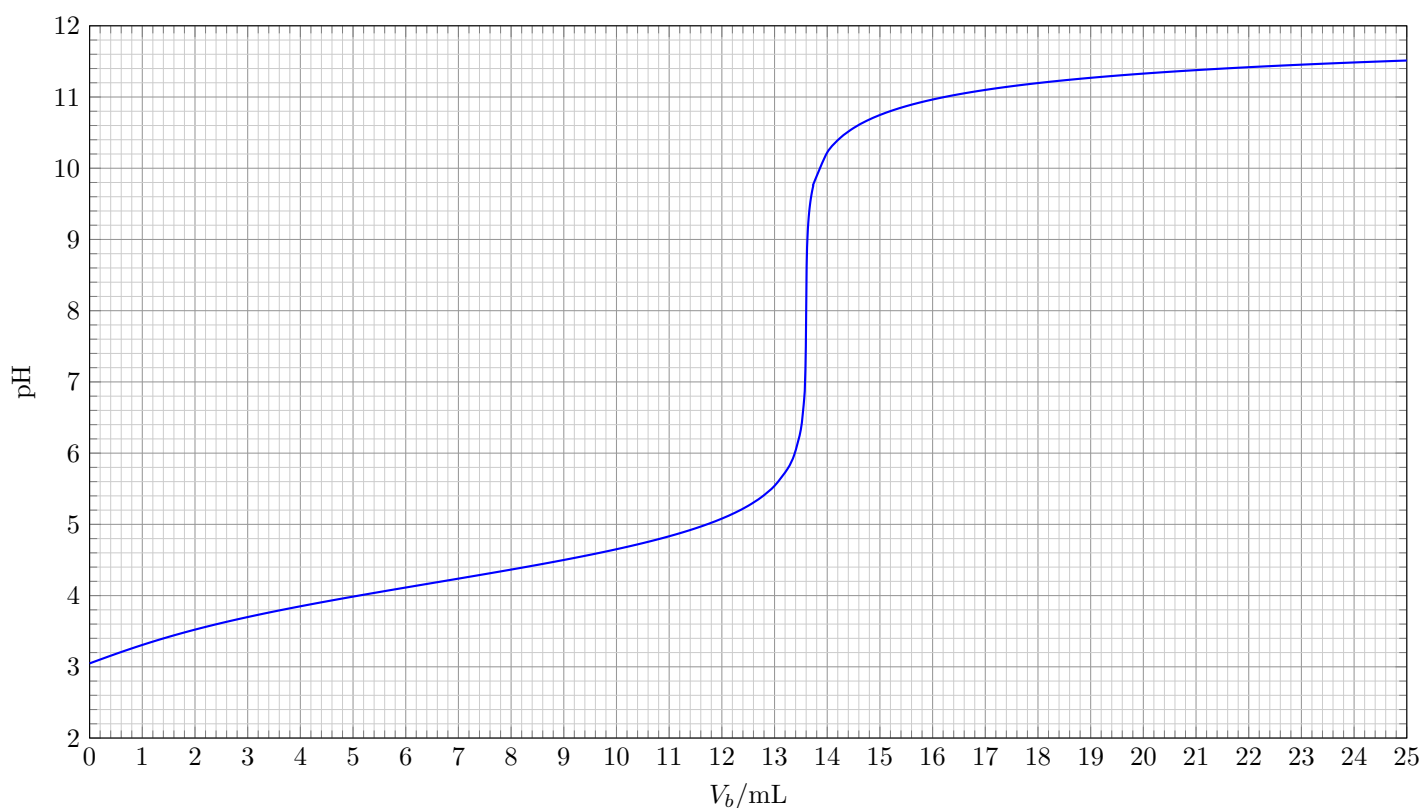
1. Le pH sanguin est en partie régulé par le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ de concentration totale $c = 0,0280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - (a) Sachant que le pH du sang vaut 7,40, justifier que l'on puisse par la suite négliger la deuxième acidité de H_2CO_3 .
 - (b) Calculer précisément les concentrations dans le sang en H_2CO_3 et HCO_3^- .
2. Lors d'un effort physique important, il se forme de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ en concentration $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - (a) Identifier la réaction prépondérante qui se produit.
 - (b) Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.
 - (c) Du fait du large excès d'ions hydrogénocarbonate présents, la réaction est en fait quasi-totale. Déterminer la composition du système dans l'état final.
 - (d) Quel est alors le pH du sang ? Commenter.
 - (e) En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en H_2CO_3 en éliminant l'excès par l'expiration de dioxyde de carbone. Dans ces conditions, quelle est la nouvelle valeur du pH ?

Exercice 5. Titrage pH-métrique (★★)

On considère le titrage d'un volume V_a d'une solution contenant un monoacide faible AH de constante d'acidité K_A en concentration inconnue C_a par une solution d'hydroxyde de sodium en concentration connue C_b .

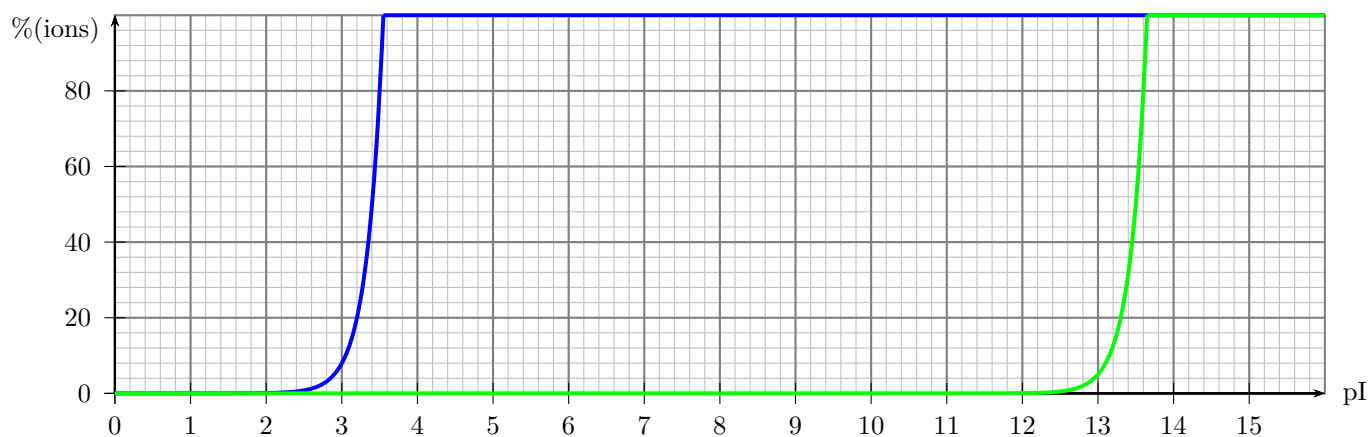
On note V_b le volume de solution titrante versé à un moment donné, et V_{bE} sa valeur à l'équivalence (lorsque les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques).

1. Écrire l'équation support du titrage. Justifier qu'elle peut être considérée comme totale.
2. Écrire la relation à l'équivalence.
3. On se place avant l'équivalence ($V_b < V_{bE}$).
 - (a) Quel est le réactif limitant ?
 - (b) En déduire la composition du mélange dans le bécher après réaction, en fonction de C_b , V_b et V_{bE} .
 - (c) En déduire l'expression du pH de la solution en fonction du pK_A de l'acide titré et du rapport $x = \frac{V_b}{V_{bE}}$.
 - (d) Que se passe-t-il lorsque $x \rightarrow 1$? En déduire comment se manifeste l'équivalence pour le pH.
 - (e) Que vaut le pH à la demi-équivalence $x = 1/2$?
4. Application : on trace ci-dessous la courbe de titrage pH-métrique d'une solution d'un acide faible, avec $V_a = 10,0 \text{ mL}$ et $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la concentration de l'acide et sa nature, sachant qu'il est dans le tableau du document 2.

**Exercice 6. Compétition entre précipités (★★)**

En présence d'ions iodure I^- , les ions plomb Pb^{2+} donnent un précipité jaune, et les ions mercure (II) Hg^{2+} un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions mercure (II) dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

1. Que peut-on conclure de cette observation sur les produits de solubilité des précipités ?
- La figure page suivante correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Hg^{2+} et Pb^{2+} , toutes deux à $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les graphes représentent la proportion de chaque élément restée sous forme ionique, en fonction de $pI = -\log([I^-]/C^\circ)$.
2. Que représentent les deux points anguleux ? À partir de la réponse à la question 1, identifier les deux courbes tracées.
 3. Déterminer les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 .
 4. Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions mercure (II) à un précipité d'iodure de plomb.



Exercice 7. Précipité amphotère (★★★)

Les ions zinc Zn^{2+} réagissent avec les ions hydroxyde HO^- pour former un précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et un complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. On se place dans une solution d'ions zinc de concentration $[\text{Zn}^{2+}] = C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement des ions hydroxyde, sans changement de volume.

Données : $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,9$; $\beta_4([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 10^{15,5}$.

1. À quel valeur du pH, le précipité apparaît-il ?
2. En continuant à ajouter des ions hydroxyde, on remarque que le précipité se redissout pour former le complexe. Écrire la réaction de redissolution et exprimer sa constante d'équilibre K° en fonction de K_s et β_4 .
3. En déduire le pH auquel la redissolution sera complète.
4. Entre les deux pH calculés, exprimer la concentration totale en zinc dissous $s = [\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]$ en fonction de $[\text{HO}^-]$. Pour quel pH s est-il minimal ?

Réponses

Exercice 1 : 1. $s = 10^{-\text{p}K_s/2} C^\circ$; 2. $s = 10^{(\text{p}K_A - \text{pH} - \text{p}K_s)/2} C^\circ$.

Exercice 2 : 2. $c = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 4. $\text{pH} = 11,2$.

Exercice 3 : 1.(b) $[\text{H}_2\text{CO}_3]_0 = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-]_0 = 2,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2. (b) $K^\circ = 158$; (c) $x_{eq} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $\text{pH} = 7,0$; (e) $\text{pH} = 7,35$.

Exercice 4 : 2. $\text{pH} = 2,9$; 3. $m(\text{AscH}_2) = 193 \text{ mg}$; $m(\text{AscHNa}) = 353 \text{ mg}$.

Exercice 5 : 3.(b) $\text{pH} = \text{p}K_A - \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$; 4. $C_a = 1,36 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{p}K_A = 4,2$.

Exercice 6 : 3. $\text{p}K_s(\text{HgI}_2) = 28,3$; $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,1$; 4. $K^\circ = \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)}$.

Exercice 7 : 1. $\text{pH}_{lim1} = 7,05$; 2. $K^\circ = \beta_4 K_s$; 3. $\text{pH}_{lim2} = 13,2$; 4. $\text{pH}_{min} = 10,1$.