

## Chapitre C4

# Réactions acide-base et de précipitation

### Notions et contenus

Réactions acido-basiques :

- 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.

Réactions de dissolution ou de précipitation :

- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité  $K_s$  ;
- solubilité et condition de précipitation ;
- domaine d'existence ;
- facteurs influençant la solubilité.

### Capacités exigibles

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.

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.

*Capacité expérimentale : mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.*

*Capacité expérimentale : illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.*

### 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	Fornules
acide chlorhydrique / ion chlorure	HCl/Cl <sup>-</sup>
acide éthanoïque (ou acétique) / ion éthanoate (ou acétate)	CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
ion ammonium / <b>ammoniac</b>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>
acide nitrique / ion nitrate	HNO <sub>3</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
acide sulfurique / ion hydrogénosulfure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
ion hydrogénosulfure / ion sulfure	HS <sup>-</sup> /S <sup>2-</sup>
acide phosphorique / ion dihydrogénophosphate	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ion hydrogénophosphate / ion phosphate	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
acide carbonique / <b>ion hydrogénocarbonate</b>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ion hydrogénocarbonate / ion carbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
ion hydronium / eau	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O
eau / ion hydroxyde	H <sub>2</sub> O/HO <sup>-</sup>

## Document 2. Classification de couples acide faible / base faible

Base	pK <sub>A</sub> à 25 °C	Acide
HO <sup>-</sup>	14,00	H <sub>2</sub> O
S <sup>2-</sup>	12,90	HS <sup>-</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,25	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
CN <sup>-</sup>	9,31	HCN
NH <sub>3</sub>	9,20	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
ClO <sup>-</sup>	7,55	HClO
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,21	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HS <sup>-</sup>	7,04	H <sub>2</sub> S
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,12	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,75	CH <sub>3</sub> COOH
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	4,19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH
HCOO <sup>-</sup>	3,75	HCOOH
F <sup>-</sup>	3,17	HF
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,92	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	0,00	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>

### Exercice de cours A. Solution d'acide chlorhydrique

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

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique dissous avec l'eau. Que peut-on dire de cette réaction ?
- 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.

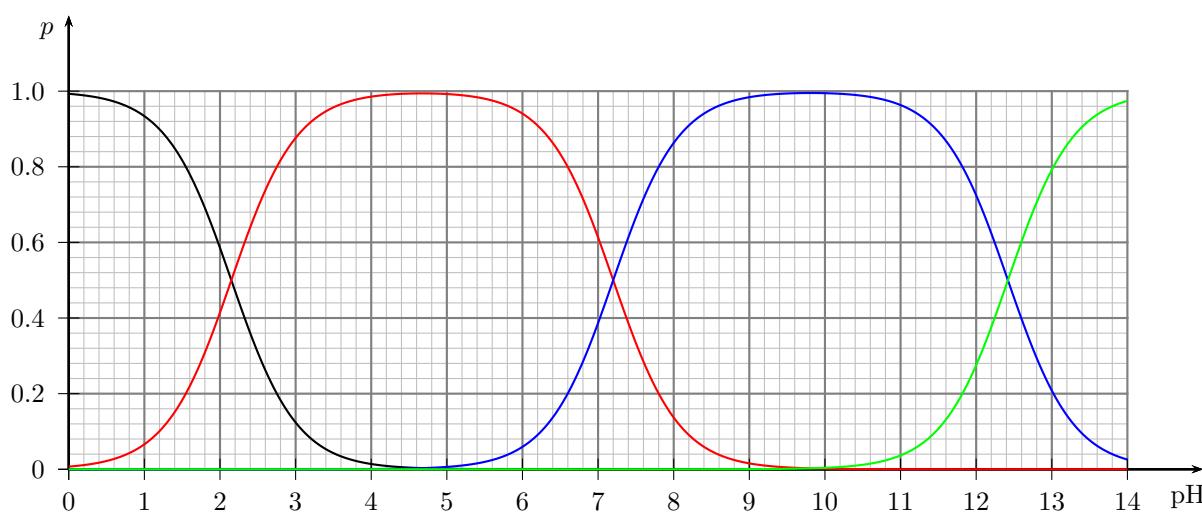
### Exercice de cours C. Solution d'acide acétique

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

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique dissous avec l'eau.
- Donner sa constante d'équilibre. Que peut-on dire de cette réaction a priori ?
- Déterminer l'état d'équilibre de façon approchée.
- 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 :



- Ecrire les formules des 4 espèces et associer chacune à une courbe de répartition.
- Déterminer graphiquement le  $pK_A$  des 3 couples formés.
- Tracer le diagramme de prédominance.
- Une solution d'acide phosphorique de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est portée à pH = 5. Quelle espèce domine ? Quelle hypothèse peut-on faire sur sa concentration ?
- En utilisant les valeurs des constantes d'acidité, déterminer les concentrations des autres espèces.
- 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  $C_2 = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Déterminer la réaction prépondérante et calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on en conclure ?
- 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)  $\text{PbI}_2$  dans l'eau pure.

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

- Écrire l'équation de dissolution du soluté. Donner sa constante d'équilibre.
- Quand le soluté est versé en excès, quel est l'avancement volumique à l'équilibre ?
- 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  $\text{NH}_3$  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  $\beta_2$ . 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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $n_1 = 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .
2. Dans  $V = 1 \text{ L}$  de solution, on introduit  $n_0 = 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et  $n_2 = 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

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

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer (II)  $\text{Fe(OH)}_2$  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  $\text{NO}_2^-$  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 :  $pK_s(\text{AgNO}_2) = 3,8$ ;  $pK_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,5$ .

- Dans quel domaine de pH, les ions  $\text{NO}_2^-$  prédominent-ils largement ?

Déterminer l'expression de la solubilité dans ce domaine.

- Dans quel domaine de pH,  $\text{HNO}_2$  prédomine-t-il largement ?

Dans ce domaine, exprimer  $[\text{NO}_2^-]_{eq}$  en fonction de  $s$ , pH et  $pK_A$ .

En déduire l'expression de la solubilité en fonction du pH dans ce domaine.

- Tracer le diagramme asymptotique de la courbe de solubilité  $ps = -\log(s) = f(\text{pH})$ .

**Exercice 2. Ammoniaque (★★)**

L'ammoniaque est une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , 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.

- Exprimer la masse d'ammoniac contenue dans un volume  $V$  de solution commerciale.
- En déduire la concentration molaire en ammoniac de la solution diluée.
- Écrire la réaction prépondérante ayant conduit à l'équilibre.
- 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  $\text{AsCH}_2$ .

Données à 25 °C :  $pK_{A1}(\text{AsCH}_2/\text{AsCH}^-) = 4,2$ ;  $pK_{A2}(\text{AsCH}^-/\text{AsC}^{2-}) = 11,6$ .

- Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de l'acide ascorbique en fonction du pH de la solution.
- 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.
- La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisée en mélangeant l'acide ascorbique  $\text{AsCH}_2$  et de l'ascorbate de sodium  $\text{AsCHNa}$ . 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 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 :  $pK_e = 13,6$ ;  $pK_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,1$ ;  $pK_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,1$ ;  $pK_A(\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}/\text{CH}_3\text{CH(OH)COO}^-) = 3,9$ .

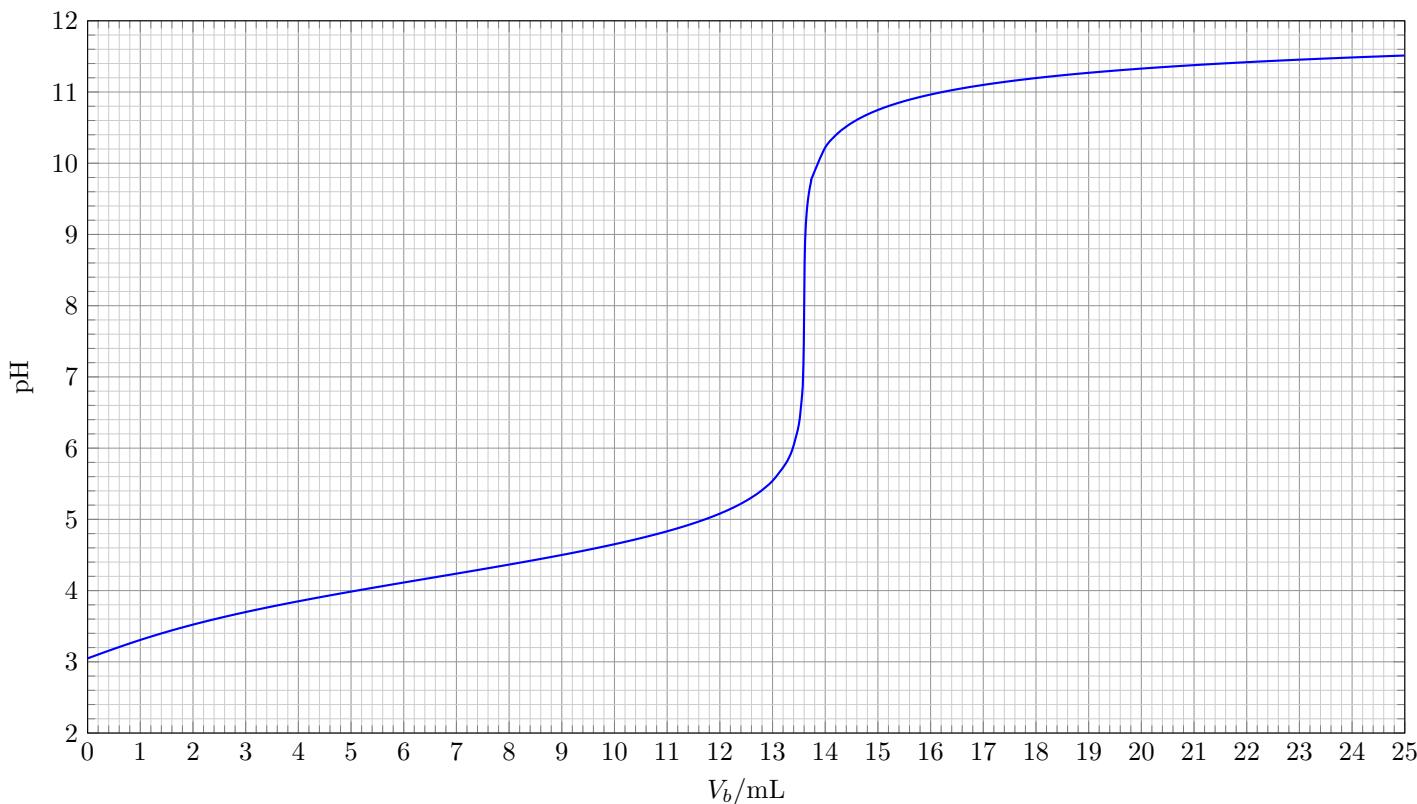
- Le pH sanguin est en partie régulé par le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  de concentration totale  $c = 0,0280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - Sachant que le pH du sang vaut 7,40, justifier que l'on puisse par la suite négliger la deuxième acidité de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
  - Calculer précisément les concentrations dans le sang en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ .
- Lors d'un effort physique important, il se forme de l'acide lactique  $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$  en concentration  $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - Identifier la réaction prépondérante qui se produit.
  - Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.
  - 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.
  - Quel est alors le pH du sang ? Commenter.
  - En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en éliminant l'excès par l'expiraison 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 stchiométriques).

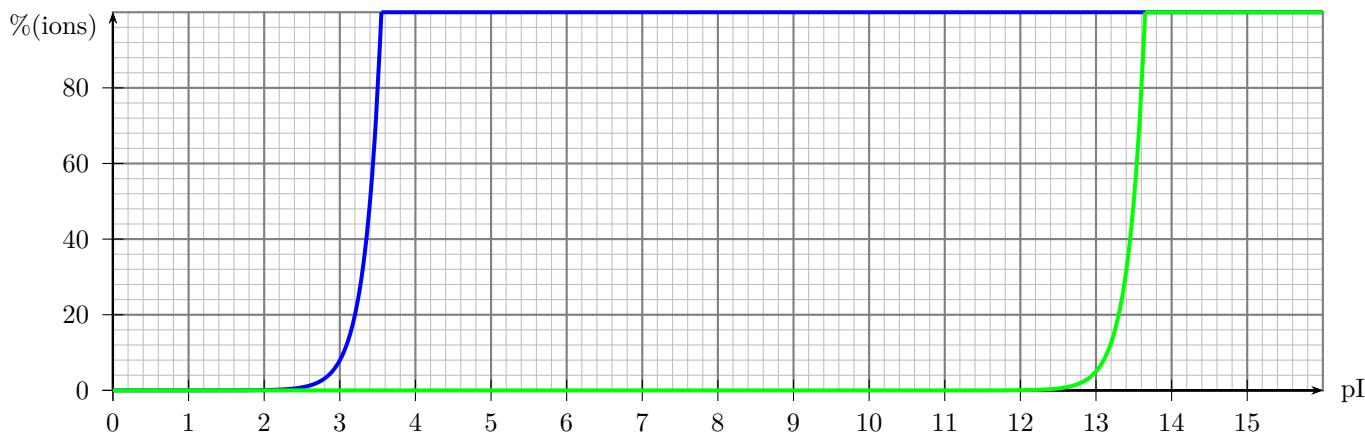
1. Écrire l'équation support du titrage. Justifier qu'elle peut être considérée comme totale.
2. Écrire la relation à l'équivalence.
3. On se place avant l'équivalence ( $V_b < V_{bE}$ ).
  - (a) Quel est le réactif limitant ?
  - (b) En déduire la composition du mélange dans le bêcher après réaction, 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  $\text{I}^-$ , les ions plomb  $\text{Pb}^{2+}$  donnent un précipité jaune, et les ions mercure (II)  $\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , 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  $\text{pI} = -\log([\text{I}^-]/C^\circ)$ .
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  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ .
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  $Zn(OH)_2$  et un complexe  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . On se place dans une solution d'ions zinc de concentration  $[Zn^{2+}] = C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On ajoute progressivement des ions hydroxyde, sans changement de volume.

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

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  $K^\circ$  en fonction de  $K_s$  et  $\beta_4$ .
3. En déduire le pH auquel la redissolution sera complète.
4. Entre les deux pH calculés, exprimer la concentration totale en zinc dissous  $s = [Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}]$  en fonction de  $[HO^-]$ . Pour quel pH  $s$  est-il minimal ?

### Réponses

**Exercice 1 :** 1.  $s = 10^{-pK_s/2} C^\circ$ ; 2.  $s = 10^{(pK_A - pH - pK_s)/2} C^\circ$ .

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

**Exercice 3 :** 1.(b)  $[H_2CO_3]_0 = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ;  $[HCO_3^-]_0 = 2,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ; 2. (b)  $K^\circ = 158$ ; (c)  $x_{eq} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ; (d)  $pH = 7,0$ ; (e)  $pH = 7,35$ .

**Exercice 4 :** 2.  $pH = 2,9$ ; 3.  $m(AscH_2) = 193 \text{ mg}$ ;  $m(AscHNa) = 353 \text{ mg}$ .

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

**Exercice 6 :** 3.  $pK_s(HgI_2) = 28,3$ ;  $pK_s(PbI_2) = 8,1$ ; 4.  $K^\circ = \frac{K_s(PbI_2)}{K_s(HgI_2)}$ .

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