

TD : Réactions acido-basique et précipitation Correction

1 Applications directes du cours

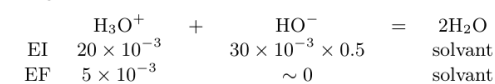
App1 : Solution commerciale d'acide chlorhydrique

1. On rappelle que la densité s'écrit : $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ avec $\rho = m/V$. La masse d'acide s'écrit $m_a = 0,35m_{tot}$ donc $n_a = \frac{m_a}{M_a} = 0,35 \frac{m_{tot}}{M_a}$.

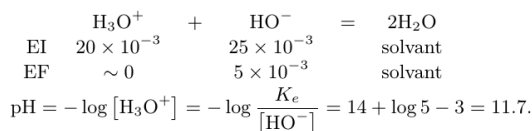
$$\text{Ce qui fait : } c_a = \frac{n_a}{V} = \frac{0,35 m_{tot}}{M_a V} = \frac{0,35}{M_a} \rho_{tot} = \frac{0,35}{M_a} d \rho_{eau} = 11,8, \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2. Dilution, $c_f V_f = c_m V_m$ donc $V_m = \frac{0,5}{11,8} \simeq 4,2 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on prélève 42 mL à la pipette, on introduit ce volume dans une fiole jaugée, on complète avec le solvant.

3.



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3 - \log 5 = 2,3.$$



App2 : Composition d'un mélange

$$[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}; [\text{Cl}^-] = 4 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}; [\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = 8 \times 10^{-11} > K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 10^{-16,3}$$

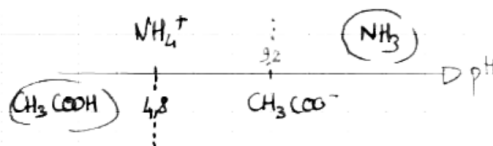
$$Q_s(\text{NaCl}) = [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-] = 8 \times 10^{-8} > K_s(\text{NaCl}) = 10^{1,6}$$

alors l'hydroxyde de zinc précipite mais pas le chlorure de sodium.

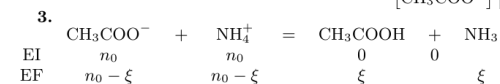
App3 : Mélange d'acétate de sodium et de chlorure d'ammonium

La réaction thermodynamiquement favorisée (règle du γ) est la réaction entre les espèces entourées. Cependant, dans cette application, ces espèces ne sont pas introduites. La seule réaction possible *prépondérante* est celle qui fait intervenir les réactifs. On s'attend donc à une constante d'équilibre très faible pour cette réaction.

$$\text{Note : erreur dans la suite } K = \frac{\xi^2}{(n_0 - \xi)^2}$$



2. $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$, $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{-4.4}$.



alors $K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{(n_0 - \xi)^2}{\xi^2}$.

Hypothèse : La réaction est d'avancement faible (intuition liée à la faible valeur de K). Dans ce cas $K \simeq \frac{\xi^2}{n_0^2}$ donc $\xi \simeq n_0 \sqrt{K} \simeq 10^{-3.2} \simeq 0.6 \text{ mmol L}^{-1}$. L'hypothèse est raisonnable.

Remarque : Dans le cas général, l'expression de K conduit à l'étude d'un polynôme de degré 2.

Pour déterminer le pH il faut étudier le comportement de l'un des couples en solution, par exemple l'acide éthanóique/éthanóate.

$K_{A1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(n_0 - \xi)h}{\xi} \simeq \frac{n_0 h}{\xi}$ d'après l'hypothèse précédente donc

$\text{pH} = -\log h = -\log \frac{\xi K_{A1}}{n_0} \simeq 7.0$.

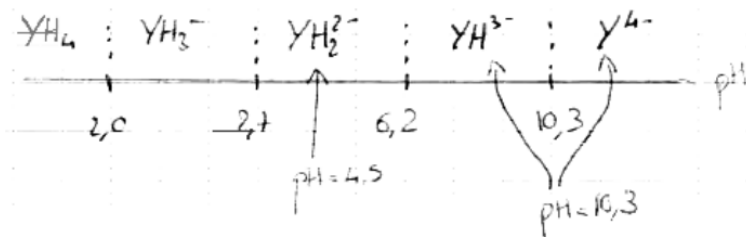
Pour le second couple, on trouve ...

$\text{pH} = -\log \frac{K_{A2} n_0}{\xi} \simeq 7.0$.

App4 : EDTA

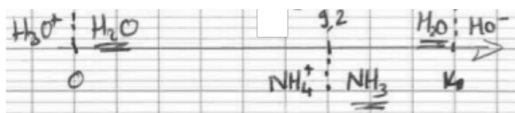
1. $K_1 = \frac{[\text{YH}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{YH}_4]}$, $K_2 = \frac{[\text{YH}_2^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{YH}_3^-]}$, $K_3 = \frac{[\text{YH}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{YH}_2^{2-}]}$, $K_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{YH}^{3-}]}$

2. et 3.



App5 : pH d'une solution d'ammoniaque

1.

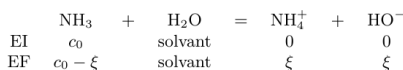


2. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$, $K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]c^0}$. Or la constante d'acidité du couple ammoniac/ammonium s'écrit $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

donc on peut réécrire

$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{K_A} = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-14+9.2} = 10^{-4.8}$.

3.



Or le pH est de 11, donc $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Alors la constante d'équilibre permet d'écrire

$K = \frac{\xi^2}{n_0 - \xi} \Rightarrow c_0 = \frac{(\xi + K)\xi}{K} \simeq 6.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

App6 : Domaine d'existence de précipité

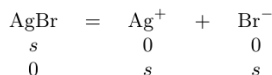
Lorsque le précipité se forme il y a équilibre entre le solide et ses ions : $Q_s = K_s = [Ag^+][I^-]$
 Donc $[I^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]}$

Soit :

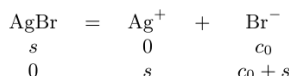
$$pI = pKs + \log([Ag^+])$$

App7 : Effet d'ion commun

1.



A l'équilibre entre le solide et ses ions on a $Q_s = K_s = s^2$ donc $s = \sqrt{K_s} \simeq 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. 1.



A l'équilibre entre le solide et ses ions on a $Q_s = K_s = s(c_0 + s) \dots$ donc $s = \frac{-c_0 \pm \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} \simeq 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

2 Exercices**EX1 : Précipitation compétitive entre le sulfate de baryum et le sulfate de calcium**

1. À l'équilibre entre le solide et ses ions on a

$$Q = K_{s1} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{K_{s1}}{[Ba^{2+}]} \Rightarrow pSO_4 = pKs1 + \log[Ba^{2+}] = 7,9$$

Idem pour l'autre solide : $pSO_4 = pKs2 + \log[Ca^{2+}] = 2,6$

Les espèces ayant des domaines commun de pSO4 peuvent coexister : Le sulfate de baryum et le sulfate de calcium ; le sulfate de baryum et les ions calcium ; les ions baryum et les ions calcium.

$$2. K = \frac{Ca^{2+}}{Ba^{2+}} = \frac{Ks2}{Ks1} = 10^{5.3}$$

3. Les quantités de solide sont importantes, ainsi ce sont les solutés qui vont être limitants. On note ξ l'avancement, ce qui donne $K = \frac{C_0 + \xi}{C_0 - \xi}$.

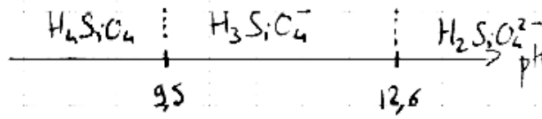
Hypothèse : L'avancement est grand, i.e. $\xi \approx C_0$, la réaction peut être considérée comme totale et $[Ba^{2+}] = 0$, $[Ca^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Vérification de l'Hypothèse :

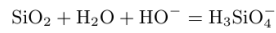
$$K \approx \frac{2C_0}{\epsilon} \Rightarrow \epsilon = \frac{2C_0}{K} = 1.10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

EX2 : La silice

1.

2. L'espèce prédominante est H_4SiO_4 .

3. La dissolution de la silice est décrite par l'équation bilan $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$, $K = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{c^\circ}$. Cependant cette forme n'est pas prédominante entre le pH 10 et 12, il y a une réaction en milieu basique $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{HO}^- = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$. Par combinaison linéaire on obtient la réaction complète de dissolution de la silice en milieu basique



De constante d'équilibre

$$K'_1 = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{K K_{A1}}{K_e}$$

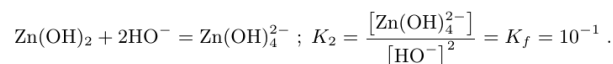
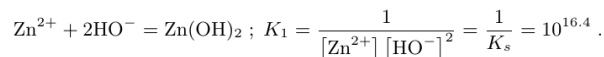
Avec $K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}$.

4. On reprend le même raisonnement mais en enchaînant deux réactions acido-basiques, i.e. $\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{HO}^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui conduit à une réaction d'ensemble $\text{SiO}_2 + 2\text{HO}^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ de constante d'équilibre

$$K'_2 = \frac{K K_{A1} K_{A2}}{K_e^2}$$

EX3 : Précipitation d'un hydroxyde métallique amphotère

1.



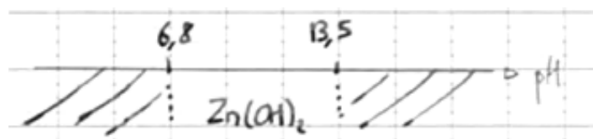
2.a Le solide apparaît quand $Q_s = K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = c \frac{K_s^2}{h^2}$ avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ alors le solide apparaît dès que

$$\text{pH} \geq -\log h = pK_e - \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} pK_s = 6.8.$$

2.b Le précipité a totalement disparu si $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = c$, donc $K_f = \frac{h^2 c}{K_s^2}$. Donc le solide a totalement disparu pour

$$\text{pH} \geq pK_e + \frac{1}{2} pK_f + \frac{1}{2} \log c = 13.5.$$

3.



Le diagramme de prédominance des ions zinc et du complexe d'hydroxyde de zinc s'obtient en étudiant la réaction $\text{Zn}^{2+} + 4\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ de constante d'équilibre $K = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4} = \dots = \frac{K_f}{K_s} = 10^{15.4}$. Le complexe hydroxyde prédomine si $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] > [\text{Zn}^{2+}]$, ce qui conduit à la condition $\text{pH} > 10.15$. À l'inverse l'ion zinc prédomine si $\text{pH} < 10.15$.

$$4. s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 + \frac{K_f K_e^2}{h^2}.$$

- Pour $\text{pH} < 6.8$, seul l'ion zinc est présent donc $-\log s = -\log c = 2$.

- Pour $6.8 < \text{pH} < 10.15 - 1$, l'ion zinc est majoritaire par rapport à l'hydroxyde. Donc $s \simeq \frac{K_s}{K_e^2} h^2$ donc $-\log s = pK_s - 2pK_e + 2\text{pH}$.

- Pour $10.15 + 1 < \text{pH} < 13.5$, l'hydroxyde de zinc est majoritaire par rapport à l'ion zinc. Donc $s \simeq \frac{K_f K_e^2}{h^2}$ donc $-\log s = pK_f + 2pK_e - 2\text{pH}$.

5. La solubilité est maximal en h_0 tel que $\frac{ds}{dh_{h_0}} = 0 \Rightarrow h_0 = K_e \left(\frac{K_f}{K_s} \right)^{1/4} \simeq 10^{-10.15}$, i.e.

$$\text{pH} = 10.15.$$

$$\text{Alors } s = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 + \frac{K_f K_e^2}{h^2} = \frac{10^{-16.4}}{10^{-28}} 10^{-20.3} + \frac{10^{-1} 10^{-28}}{10^{-20.3}} \simeq 4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

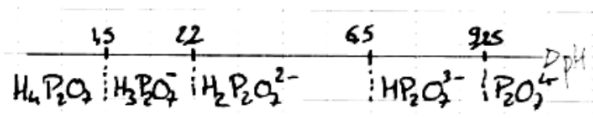
6.

EX4 : Diagramme de distribution de l'acide pyrophosphorique

1. 1. $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, 2. $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, 3. $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, 4. $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, 5. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

2. $pK_{12} = 9.25$, $pK_{23} = 6.5$, $pK_{34} = 2.2$, $pK_{45} = 1.5$...

3.



4. Les constantes d'acidité s'écrivent $K_{12} = \frac{[\text{A}^{4-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^{3-}]}$, $K_{23} = \frac{[\text{HA}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]}$, $K_{34} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^-]}$, $K_{45} = \frac{[\text{H}_3\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_4\text{A}]}$.

On définit le pourcentage en HA^{3-} par

$$\%(\text{HA}^{3-}) = \frac{[\text{HA}^{3-}]}{[\text{H}_4\text{A}] + [\text{H}_3\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^{3-}] + [\text{A}^{4-}]}$$

On fait disparaître les concentration des différentes formes de l'acide pyrophosphorique au profit des constante d'acidité et de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et on obtient (après quelques calculs)...

$$\%(\text{HA}^{3-}) = \left(\frac{h^3}{K_{45}K_{34}K_{23}} + \frac{h^2}{K_{34}K_{23}} + \frac{h}{K_{23}} + 1 + \frac{K_{12}}{h} \right)^{-1}.$$

5. Connaissant le pH, la relation de la question précédente conduit à $\%(\text{HA}^{3-}) = 0.92$, de plus $c_{tot} = \frac{n}{V} = 8.75 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ donc $[\text{HA}^{3-}] = 0.92 \times 8.75 \times 10^{-2} = 8.04 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les constantes d'acidités permettent de trouver les concentrations manquantes

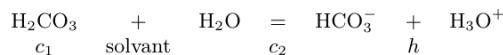
$$\begin{aligned} [\text{A}^{4-}] &= \frac{K_{12} [\text{HA}^{3-}]}{h} \simeq 4.52 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{A}^{2-}] &= \frac{h [\text{HA}^{3-}]}{K_{23}} \simeq 2.54 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{A}^-] &= \frac{h [\text{H}_2\text{A}^{2-}]}{K_{34}} \simeq 4.03 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_4\text{A}] &= \frac{h [\text{H}_3\text{A}^-]}{K_{45}} \simeq 1.27 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

3 Problèmes

Pb1 : Le sang est un milieu tamponné

1.a Le pH sanguin est proche de $pK_{A1} \simeq 6.37$ tandis que $pK_{A2} \simeq 10.25$. Les espèces prédominantes sont donc celles issues du premier couple acido-basique.

1.b L'équilibre chimique lié au premier couple acido-basique est

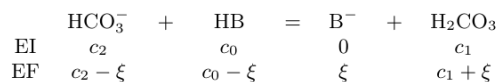


La constante d'équilibre s'écrit $K_{A1} = \frac{c_2 h}{c_1}$ donc

$$\text{pH} = pK_{A1} + \log(c_2) - \log(c_1) \simeq 7.43 .$$

2.a $K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{B}^-]}{[\text{HCO}_3^-][\text{HB}]} = \frac{K_{A3}}{K_{A1}} = 320.$

2.b



La constante d'équilibre s'écrit $K = \frac{\xi(c_1 + \xi)}{(c_2 - \xi)(c_0 - \xi)}$.

Hyp : Avancement élevé, $c_0 - \xi = \epsilon \ll c_0$ alors $K = \frac{c_0(c_1 + c_0)}{\epsilon(c_2 - c_0)} \Rightarrow \epsilon = \frac{c_0(c_1 + c_0)}{K(c_2 - c_0)} \simeq 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \ll c_0$, hypothèse vérifiée, la réaction est quantitative.

La nouvelle valeur du pH est donc

$$\text{pH} = pK_{A1} + \log(c_2 - c_0) - \log(c_1 + c_0) \simeq 6.94 .$$

Cette valeur est suffisamment proche de 7.

2.c La respiration permet de maintenir la concentration c_1 constante, ainsi la nouvelle valeur du pH sanguin est

$$\text{pH} = pK_{A1} + \log(c_2 - c_0) - \log(c_1) \simeq 7.37 .$$

Pb2 Dosage pH-métrique

1. Courbe de gauche : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, courbe de droite $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$.

2. Le pK_A correspond au pH à la demi-équivalence, ce qui correspond à l'intersection des courbes de distribution

$$pK_A \simeq 5.5 .$$

3. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$, $K = \frac{[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}$.

4. Réaction rapide, quantitative et unique.

5. Saut de pH entre 9 et 12, le BBT convient.

6. Quantité d'amine $n_0 = c_A V_{eq} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Masse molaire de l'amine $\mathcal{M} = \frac{m}{n_0} = \frac{0,146}{2 \times 10^{-3}} \simeq 73 \text{ g}$.

Or $\mathcal{M} = 12n + 1 \times (2n + 1) + 14 + 1 \times 2 = 73 \text{ g mol}^{-1}$ donc

$$n(12 + 2) + 17 = 73 \Rightarrow n = \frac{56}{14} = 4$$

Ainsi l'amine est de formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.