

# TD : Réactions acido-basique et précipitation

## 1 Applications directes du cours

### App1 : Solution commerciale d'acide chlorhydrique

On trouve dans le commerce des solutions concentrées d'acide chlorhydrique. L'étiquette d'un flacon commercial porte les indications suivantes : Densité :  $d = 1,18$ ; Pourcentage en masse d'acide : 35%,  $M_{HCl} = 36,5$  g/mol.

1. Déterminer la concentration de la solution commerciale en acide. Quel est son pH ?
2. On veut préparer 500mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 1$  mol/L. Comment opérer à partir de la solution commerciale ?
3. On prélève 20mL de la solution obtenue à laquelle on ajoute : 1er cas 30mL de soude, 2eme cas 50mL de soude. Déterminer dans chaque cas le pH de la solution obtenue sachant que la concentration de la solution basique est  $C' = 0,5$  mol/L.

### App2 : Composition d'un mélange

On mélange 100mL d'une solution de  $ZnCl_2$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L et 150mL de soude à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $pK_s(NaCl) = -1,6$ ; déterminer si il y a formation ou non d'un précipité.

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

On met dans un litre d'eau  $n = 1,0 \cdot 10^{-1}$  mol d'acétate de sodium  $CH_3COONa$  et la même quantité de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ .

1. Tracer sur une même échelle le diagramme de prédominance des différentes espèces.
2. Écrire la réaction prépondérante qui se produit dans le mélange. Calculer sa constante d'équilibre.
3. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi que le pH de la solution.

Données :  $pKa_1 = pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$  et  $pKa_2 = pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ .

### App4 : EDTA

L'E.D.T.A. (éthylène diaminetétracétique acide), que l'on écrira  $YH_4$ , est un tétraacide de  $pKa$  successifs 2,0; 2,7; 6,2; 10,3.

1. Ecrire les expressions des 4 constantes d'acidité
2. Représenter le diagramme de prédominance de l'EDTA.
3. Sous quelle(s) espèce(s) prédominante existe l'EDTA dans une solution de pH 4,5? 10,3?

### App5 : pH d'une solution d'ammoniac

La dissolution d'une certaine quantité d'ammoniac gazeux  $NH_3$  dans l'eau distillée conduit à la préparation d'une solution aqueuse ammoniacale. L'ammoniac  $NH_3$  est une base caractérisée par son  $pKa = 9,2$ .

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces.
2. Écrire la réaction de mise en solution de l'ammoniac. Déterminer sa constante d'équilibre.
3. La solution obtenue a un pH égal à 11. Déduire du pH la concentration  $C$  de la solution en ammoniac.

### App6 : Domaine d'existence de précipité

À une solution de nitrate d'argent 0,10 mol/L on ajoute sans variation de volume une solution d'iodure de potassium. Déterminer  $pI = -\log[I^-]$  pour laquelle  $AgI$  précipite. En déduire le diagramme d'existence du précipité de  $AgI$ .

*Données* :  $pKs(AgI) = 16,2$

**App7 : Effet d'ion commun**

On donne  $pKs(AgBr) = 12,3$  à  $25^\circ \text{C}$ . Calculer la solubilité du bromure d'argent :

1. Dans l'eau pure
2. Dans une solution aqueuse de bromure de sodium à  $0,1 \text{ mol/L}$ . Commenter.

## 2 Exercices

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

Considérons les précipités de sulfate de baryum et de sulfate de calcium d'équations de dissolution :

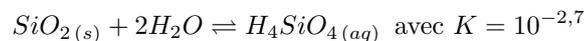
$$\text{BaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \text{ avec } pKs=9,9$$

$$\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \text{ avec } pKs = 4,6$$

1. Tracer les diagrammes d'existence des deux précipités en  $pSO_4 = -\log[SO_4]$ , en prenant comme convention de tracé  $[Ba^{2+}] = [Ca^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ . En déduire les espèces pouvant coexister.
2. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction :  $\text{CaSO}_{4(s)} + \text{Ba}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{BaSO}_{4(s)} + \text{Ca}_{(aq)}^{2+}$
3. On prépare une solution aqueuse telle que initialement  $[Ba^{2+}] = [Ca^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$  en présence de quantités importantes des deux solides  $\text{BaSO}_4$  et  $\text{CaSO}_4$ . Déterminer la composition du système à l'état final.

**EX2 : La silice**

La silice pure  $\text{SiO}_{2(s)}$  se dissout dans l'eau suivant l'équilibre suivant :



La forme dissoute de la silice  $\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$  est associée aux constantes successives d'acidité  $pKa_1 = 9,5$  et  $pKa_2 = 12,6$ .

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
2. Le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
3. Pour une eau dont le pH est compris entre 10 et 12, écrire l'équation bilan de la dissolution de la silice en milieu basique. Calculer la constante  $K'_1$  de cet équilibre en fonction de  $K$ ,  $Ka_1$  et  $K_e$ .
4. Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de la dissolution de la silice en milieu basique. Calculer la constante  $K'_2$  de cet équilibre en fonction de  $K$ ,  $Ka_1$ ,  $Ka_2$  et  $K_e$ .

**EX3 : Précipitation d'un hydroxyde métallique amphotère**

À une solution de chlorure de zinc de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

*Données* :  $pKs(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,4$  Constante de formation du complexe  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$  à partir du précipité  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  :  $K_f = 10^{-1}$

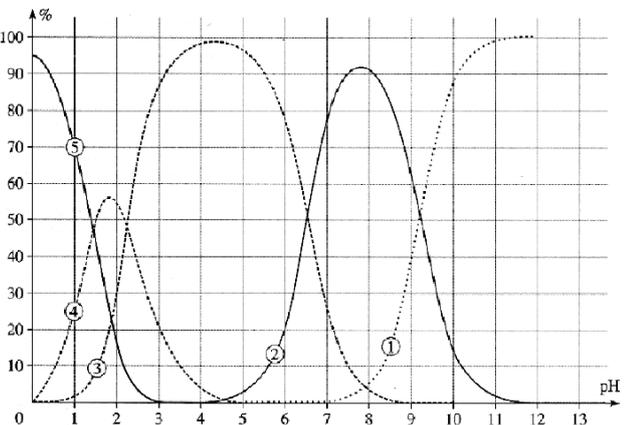
1. Écrire les équations des réactions de formation du précipité d'hydroxyde de zinc à partir des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{HO}^-$  et de dissolution du précipité d'hydroxyde de zinc pour donner le complexe  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ . Donner l'expression de la constante d'équilibre pour chaque réaction et donner leur valeur numérique.
2. Déterminer les valeurs pH1 et pH2 du pH telles que respectivement :
  - a) le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse.
  - b) le précipité d'hydroxyde de zinc disparaisse.

- En déduire le tracé du diagramme de prédominance des ions  $Zn^{2+}$  et  $Zn(OH)_4^{-2}$  et d'existence du précipité  $Zn(OH)_2(s)$  en fonction du pH.
- Exprimer la solubilité de  $Zn(OH)_2$  en fonction des concentrations  $[Zn^{2+}]$  et  $[Zn(OH)_4^{-2}]$  puis en fonction de la concentration  $h = [H_3O^+]$  dans le domaine  $[pH\ 1 ; pH\ 2]$ . En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations  $-\log s = f(pH)$ .
- Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de  $s$  correspondante.
- Tracer l'allure du graphe  $\log s = f(pH)$ .

#### EX4 : Diagramme de distribution de l'acide pyrophosphorique

L'acide pyrophosphorique de formule  $H_4P_2O_7$  est un tétraacide noté  $H_4A$ . Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant A lorsque le pH varie.

- Identifier chacune des courbes.
- En déduire les constantes d'acidité  $pK_{ij}$  et  $K_{ij}$  relatives aux quatre couples  $(i, j)$  mis en jeu.
- Tracer le diagramme de prédominance de l'acide pyrophosphorique.
- Exprimer le pourcentage de l'espèce  $HA^{3-}$  en fonction de  $h = [H_3O^+]$  et des  $K_{ij}$ .
- Un volume de 400 mL de solution a été obtenu en dissolvant une quantité  $n = 0,035$  mol d'acide pyrophosphorique. Déterminer la concentration des espèces présentes dans le mélange lorsque le pH vaut 8,0.



#### EX5 : Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone gazeux peut se dissoudre dans l'eau suivant l'équation de réaction  $CO_2(g) = CO_2(aq)$ . Le dioxyde de carbone aqueux peut réagir avec l'eau et former des ions hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$ .

- Écrire l'équation de cette réaction en imposant le nombre stœchiométrique de l'ion hydronium ( $H_3O^+$ ) égal à 1.
- On a dissous  $10^{-2}$  moles de dioxyde de carbone dans 1 L d'eau distillée. Quel est le pH approximatif de cette solution ?  
Pour éliminer le dioxyde de carbone dans certaines réactions, on l'absorbe à l'aide d'une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$ .
- Écrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions carbonate en solution aqueuse. Justifier que cette réaction puisse être considérée comme totale.
- Dans quel domaine de pH se trouve le système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stœchiométriques ?

*Données :*  $pKa_1(CO_2/HCO_3) = 3,1$  ;  $pKa_2(HCO_3/CO_3^{2-}) = 10,3$

## 3 Problèmes

#### Pb1 : Le sang est un milieu tamponné

L'acide lactique  $CH_3CHOHCOOH$  sera noté HB. 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 :* Produit ionique de l'eau :  $K_e = 2,40 \cdot 10^{-14}$ ,  $Ka_3(HB/B) = 1,38 \cdot 10^{-4}$  ;  $Ka_1(H_2CO_3/HCO_3) = 4,30 \cdot 10^{-7}$  ;  $Ka_2(HCO_3/CO_3^{2-}) = 5,60 \cdot 10^{-11}$ .

Le sang est en partie tamponné par le couple  $H_2CO_3/HCO_3$ .

1. Sachant que le pH du sang vaut 7,40, justifier que l'on puisse par la suite négliger la deuxième acidité de  $H_2CO_3$ .
2. On mesure, chez un individu, les concentrations suivantes  $HCO_3^- = 14 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $[H_2CO_3] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  mol/L déterminer la valeur du pH sanguin.

Lors d'un effort physique important, il se forme de l'acide lactique HB, qui est ensuite éliminé dans le sang sous la forme d'ion lactate  $B^-$  selon la réaction prépondérante quantitative :  $HB + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + B^-$ .

3. Exprimer et calculer la constante d'équilibre de la réaction.
4. Pour un apport de  $2,00 \cdot 10^{-3}$  mol/L d'acide lactique, montrer grâce aux calculs des différentes concentrations à l'équilibre qu'il est légitime de considérer la réaction totale. Quelle est la nouvelle valeur du pH du sang? Cette valeur est-elle compatible avec la vie?
5. En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en  $H_2CO_3$  en éliminant l'excès de  $H_2CO_3$  par l'expiration de dioxyde de carbone. Dans ces conditions, quelle est la nouvelle valeur du pH après un apport de  $2,00 \cdot 10^{-3}$  mol/L d'acide lactique?

### Pb2 : Dosage pH-métrique

On cherche à déterminer la formule d'un amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$ . Pour cela, on dissout  $m = 0,146$  g dans 100 mL d'eau distillée, et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_A = 2,5 \cdot 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ . On donne ci-contre la courbe de titrage  $pH = f(V)$ , à laquelle on a superposé les deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  en solution en fonction de  $V$ , le volume de solution titrante versé.

1. Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ .
2. Déterminer le  $pK_A$  du couple.
3. Écrire l'équation de la réaction du titrage. Calculer sa constante d'équilibre.
4. Rappeler les caractéristiques nécessaires d'une réaction de titrage.
5. Proposer un indicateur coloré adapté à la détection de l'équivalence.
6. Déterminer la formule de l'amine.

Données : zone de virage des indicateurs colorés : Hélianthine : 3,2 - 4,4 ; BBT : 6,0 - 7,6 ; Phénolphtaléine : 8,2 - 10

