Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 3

Rappels sur les réactions acide-base et de précipitation – TD

Exercice 1 : Expression du pH en fonction de la force des acides et des bases

1. Rappeler la définition d'un acide fort, puis montrer que le pH d'une solution de monoacide fort de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = -\log C.$$

2. Rappeler la définition d'une base forte, puis montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = pK_e + \log C.$$

3. Rappeler la définition d'un acide faible, puis montrer que le pH d'une solution de monoacide très faible de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2}.$$

4. Rappeler la définition d'une base faible, puis montrer que le pH d'une solution de monobase très faible de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = \frac{pK_e + pK_a + \log C}{2}.$$

Correction :

1. Un acide fort est un acide de $pK_a \leqslant 0$, il réagit totalement avec l'eau pour former des ions H_3O^+.
Pour une solution de monoacide fort de concentration C, le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\longrightarrow$	$A^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{éq}$	0		excès		C		C

d'où le pH de la solution : $pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log C$.

2. Une base forte est une base de $pK_a \geqslant 14$, elle réagit totalement avec l'eau pour former des ions HO^-.
Pour une solution de monobase forte de concentration C, le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$A^-_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\longrightarrow$	$AH_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{éq}$	0		excès		C		C

d'où le pH de la solution : $pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log \left(\dfrac{K_e}{[HO^-]_{éq}} \right) = pK_e + \log C$.

3. Un acide faible est un acide de $pK_a > 0$, il réagit partiellement avec l'eau jusqu'à un état d'équilibre.
Pour une solution de monoacide très faible de concentration C, le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$A^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{éq}$	$C - x_{éq}$		excès		$x_{éq}$		$x_{éq}$

Si l'acide est très faible, il se dissocie peu dans l'eau, soit : $x_{éq} \ll C$, d'où : $[AH]_{éq} \approx C$.

Comme $[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq}$, on peut exprimer : $K_a = \dfrac{[A^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}} \approx \dfrac{[H_3O^+]^2_{éq}}{C}$, soit : $pK_a = 2\,pH + \log C$, d'où finalement : $pH = \dfrac{pK_a - \log C}{2}$.

4. Une base faible est une base de $pK_a < 14$, elle réagit partiellement avec l'eau jusqu'à un état d'équilibre. Pour une solution de monoacide très faible de concentration C, le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$A^-_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$AH_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{éq}$	$C - x_{éq}$		excès		$x_{éq}$		$x_{éq}$

Si la base est très faible, elle se dissocie peu dans l'eau, soit : $x_{éq} \ll C$, d'où : $[A^-]_{éq} \approx C$.

Comme $[AH]_{éq} = [HO^-]_{éq} = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]_{éq}}$, on peut exprimer : $K_a = \dfrac{[A^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}} \approx \dfrac{C\,[H_3O^+]^2_{éq}}{K_e}$, soit : $pK_a = -\log C + 2\,pH - pK_e$, d'où finalement : $pH = \dfrac{pK_e + pK_a + \log C}{2}$.

Exercice 2 : Coexistence de deux espèces

On introduit $n = 1{,}0.10^{-3}$ mol de sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ dans $V = 100$ mL d'eau, qui se dissocie instantanément en ions $(2\,NH_4^+, S^{2-})$.

On donne :

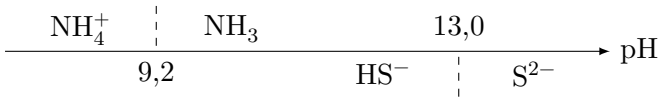
- $pK_{a1} = 9{,}2$ pour le couple NH_4^+/NH_3 ;
- $pK_{a2} = 13{,}0$ pour le couple HS^-/S^{2-}.

1. Les ions $NH^+_{4(aq)}$ et $S^{2-}_{(aq)}$ peuvent-ils coexister en solution ?

2. Déterminer la composition de la solution obtenue à l'équilibre.

Correction :

1. On représente le diagramme de prédominance pour les deux couples acido-basiques :



Les ions $NH^+_{4(aq)}$ et $S^{2-}_{(aq)}$ ont des domaines de prédominance disjoints, ils ne peuvent donc pas coexister.

2. La réaction en solution est : $NH^+_{4(aq)} + S^{2-}_{(aq)} = NH_{3(aq)} + HS^-_{(aq)}$.

La constante d'équilibre est : $K^\circ = \dfrac{[NH_3]_{éq}[HS^-]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}[S^{2-}]_{éq}} = \dfrac{[NH_3]_{éq}[HS^-]_{éq}[H^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}[S^{2-}]_{éq}[H^+]_{éq}} = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{3{,}8}$, la réaction est quantitative.

Après la mise en solution, les concentrations initiales des ions sont : $[NH_4^+]_0 = \dfrac{2\,n}{V}$ et $[S^{2-}]_0 = \dfrac{n}{V}$.

On réalise un tableau d'avancement en concentration :

	NH_4^+	+	S^{2-}	=	NH_3	+	HS^-
$t = 0$	$\dfrac{2\,n}{V}$		$\dfrac{n}{V}$		0		0
$t_{éq}$	$\dfrac{2\,n}{V} - x_{éq}$		$\dfrac{n}{V} - x_{éq}$		$x_{éq}$		$x_{éq}$

On exprime : $K^\circ = \dfrac{x_{éq}^2}{\left(\frac{2\,n}{V} - x_{éq}\right)\left(\frac{n}{V} - x_{éq}\right)}$.

Comme la réaction est quantitative, on peut considérer : $x_{éq} \approx \dfrac{n}{V}$, d'où on en déduit :

$[NH_4^+]_{éq} \approx [NH_3]_{éq} = [HS^-]_{éq} \approx \dfrac{n}{V} = 1{,}0.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit ensuite : $[S^{2-}]_{éq} = \dfrac{[NH_3]_{éq}\,[HS^-]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}\,K^\circ} \approx \dfrac{x_{éq}^2}{x_{éq}\,K^\circ} = \dfrac{x_{éq}}{K^\circ} = 1{,}6.10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice 3 : Précipitations compétitives

On considère une solution contenant des ions $Cl^-_{(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$ à la même concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$. Deux précipités peuvent apparaitre :

- $AgCl_{(s)}$ pour lequel $K_{s1} = 1{,}6.10^{-10}$;
- $AgI_{(s)}$ pour lequel $K_{s2} = 7{,}9.10^{-17}$.

Il y a une compétition entre les deux précipitations :

- elles sont dites successives si la deuxième précipitation commence lorsque la concentration restante du premier anion est inférieure 1% de sa valeur initiale ;
- elles sont dites simultanées sinon.

1. Déterminer la concentration en ions $Ag^+_{(aq)}$ à partir de laquelle chaque précipité se forme, en négligeant la variations du volume de la solution due à l'ajout.

2. En déduire le précipité qui apparait le premier dans le bécher.

3. Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Correction :

1. La précipitation de $AgCl_{(s)}$ commence pour une concentration $[Ag^+]_1$ telle que : $K_{s1} = [Ag^+]_1\,C_0$, soit : $[Ag^+]_1 = \dfrac{K_{s1}}{C_0} = 1{,}6.10^{-7}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La précipitation de $AgI_{(s)}$ commence pour une concentration $[Ag^+]_2$ telle que : $K_{s2} = [Ag^+]_2\,C_0$, soit : $[Ag^+]_2 = \dfrac{K_{s2}}{C_0} = 7{,}9.10^{-14}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. On en déduit que le précipité de $AgI_{(s)}$ apparait en premier dans le bécher.

3. Lorsque la seconde précipitation commence pour une concentration $[Ag^+]_1$, la concentration restante d'anion $I^-_{(aq)}$ est : $[I^-]_{restant} = \dfrac{K_{s2}}{[Ag^+]_1} = 4{,}9.10^{-10}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Comme $[I^-]_{restant} < \dfrac{C_0}{100}$, les deux précipitations sont successives.

Exercice 4 : Comparaison de deux couples acido-basiques

On s'intéresse à deux couples :

- le couple acide nitreux $HNO_{2(aq)}$ / ion nitrite $NO^-_{2(aq)}$ de constante d'acidité $pK_{a1} = 3{,}3$;
- le couple ion dichromate $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}$ / ion chromate $CrO^{2-}_{4(aq)}$ qui se comporte comme un couple acido-basique de constante d'acidité $pK_{a2} = 7{,}2$ avec l'équation :

$$\frac{1}{2}\left(Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + H_2O_{(l)}\right) = CrO^{2-}_{4(aq)} + H^+_{(aq)}.$$

1. Donner l'expression de la constante d'acidité pour chaque couple en fonction des concentrations des espèces chimiques.

2. Tracer le diagramme de prédominance du couple HNO_2/NO_2^- en fonction du pH.

3. Écrire la réaction acido-basique favorisée thermodynamiquement entre les deux couples, et déterminer sa constante d'équilibre.

4. Déterminer l'état final du système si on mélange :

- 10 mL d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ à $0{,}30\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 10 mL d'une solution de HNO_2 à $0{,}30\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 10 mL d'une solution de $NaNO_2$ à $0{,}30\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Correction :

1. Pour le couple acide nitreux / ion nitrite, la constante d'acidité s'exprime : $K_{a1} = \dfrac{[NO_2^-]_{éq}\,[H^+]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$.

Pour le couple ion dichromate / ion chromate, la constante d'acidité s'exprime : $K_{a2} = \dfrac{[CrO_4^{2-}]_{éq}\,[H^+]_{éq}}{[Cr_2O_7^{2-}]_{éq}^{1/2}}$

(attention à la puissance).

2.
- $HNO_{2(aq)}$ prédomine devant $NO_{2(aq)}^-$ lorsque $[HNO_2]_{éq} > [NO_2^-]_{éq}$, soit : $pH < pK_{a1} = 3{,}3$;
- $NO_{2(aq)}^-$ prédomine devant $HNO_{2(aq)}$ lorsque $[NO_2^-]_{éq} > [HNO_2]_{éq}$, soit : $pH > pK_{a1} = 3{,}3$.

On peut alors tracer le diagramme de prédominance :

$$\underset{}{HNO_{2(aq)}} \quad \underset{3{,}3}{\vdots} \quad \underset{}{NO_{2(aq)}^-} \longrightarrow \text{pH}$$

3. À l'aide de la règle du gamma, on en déduit que la réaction favorisée thermodynamiquement est : $CrO_{4(aq)}^{2-} + HNO_{2(aq)} = \dfrac{1}{2}\left(Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)}\right) + NO_{2(aq)}^-$.

Sa constante d'équilibre est : $K^\circ = \dfrac{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}\,[NO_2^-]}{[CrO_4^{2-}]\,[HNO_2]} = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{3{,}9}$, la réaction est donc quantitative.

4. Dans l'état initial, les trois espèces sont à la concentration $C_0 = \dfrac{0{,}30 \times 10}{30} = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Comme il n'y a pas de $CrO_{4(aq)}^{2-}$ en solution, la réaction (très limitée) est : $\dfrac{1}{2}\left(Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)}\right) + NO_{2(aq)}^- = CrO_{4(aq)}^{2-} + HNO_{2(aq)}$.

On réalise un tableau d'avancement en concentration :

	$\frac{1}{2}\left(Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)}\right)$	+ $NO_{2(aq)}^-$	= $CrO_{4(aq)}^{2-}$	+ $HNO_{2(aq)}$
$t = 0$	C_0	C_0	0	C_0
t	$C_0 - \frac{1}{2}x$	$C_0 - x$	x	$C_0 + x$

Comme la réaction est limitée, on a : $x \ll C_0$, d'où : $[Cr_2O_7^{2-}]_{éq} \approx [NO_2^-]_{éq} \approx [HNO_2]_{éq} \approx C_0 = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À l'équilibre, la constante de cette réaction s'exprime alors : $K^{\circ\prime} = \dfrac{x\,(C_0 + x)}{\left(C_0 - \frac{1}{2}x\right)^{1/2}(C_0 - x)} \approx \dfrac{C_0\,x}{C_0^{1/2}\,C_0}$,

avec $K^{\circ\prime} = \dfrac{1}{K^\circ}$, d'où on en déduit : $x = [CrO_4^{2-}]_{éq} = \dfrac{C_0^{1/2}}{K^\circ} = 4{,}0.10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice 5 : Solubilité de l'hydroxyde de magnésium

La solubilité de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$ dans l'eau pure à 25°C est $s = 1{,}21.10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne :

- le produit ionique de l'eau à 25°C : $pK_e = 14{,}0$;
- les masses molaires : $M_H = 1\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_N = 14\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_O = 16\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{Mg} = 24\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer le pK_s de l'hydroxyde de magnésium.

2. Calculer le pH d'apparition de $Mg(OH)_{2(s)}$ dans une solution de volume $V = 100\,mL$ contenant une masse $m = 10\,mg$ de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$.

On introduit une masse $m = 10\,mg$ de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_{2(s)}$ dans une solution d'ammoniaque $NH_{3(aq)}$ de volume $V = 100\,mL$ à la concentration $C = 0{,}10\,mol \cdot L^{-1}$. Le couple acido-basique NH_4^+/NH_3 est caractérisé par la constante $pK_a = 9{,}25$.

3. Le précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$ apparait-il dans la solution ?

4. Qu'observe-t-on si on ajoute ensuite progressivement du chlorure d'ammonium $NH_4Cl_{(s)}$ dans la solution ?

Correction :

1. En ajoutant du $Mg(OH)_{2(s)}$ en excès dans de l'eau pure, la solution se sature, et on obtient le tableau d'avancement en concentration :

	$Mg(OH)_{2(s)}$	=	$Mg^{2+}_{(aq)}$	+	$2\,HO^-_{(aq)}$
$t = 0$	excès		0		0
$t_{éq}$	excès		s		$2\,s$

On obtient à l'équilibre : $K_s = s\,(2\,s)^2 = 4\,s^3$, d'où : $pK_s = -\log(4\,s^3) = 11{,}1$.

2. La concentration en ions $Mg^{2+}_{(aq)}$ dans la solution est : $[Mg^{2+}] = \dfrac{n_{Mg(NO_3)_2}}{V} = \dfrac{m}{V\,M_{Mg(NO_3)_2}}$.

Le précipité de $Mg(OH)_{2(s)}$ apparait lorsque $[Mg^{2+}]\,[HO^-]^2 = K_s$, avec $[HO^-] = \dfrac{K_e}{[H^+]} = \dfrac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}}$, soit : $\dfrac{m}{V\,M_{Mg(NO_3)_2}}\,10^{2\,pH-2\,pK_e} = 10^{-pK_s}$, d'où : $pH = pK_e - \dfrac{1}{2}\,pK_s + \dfrac{1}{2}\log\left(\dfrac{V\,M_{Mg(NO_3)_2}}{m}\right) = 10{,}0$.

3. Il faut calculer le pH de la solution d'ammoniaque pour en déduire si le précipité de $Mg(OH)_{2(s)}$ apparait.

L'ammoniaque $NH_{3(aq)}$ étant une base faible au vu de son pK_a, elle se dissocie très peu avec l'eau, et le tableau d'avancement en concentration s'écrit :

	$NH_{3(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$NH^+_{4(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$
$t = 0$	C		excès		0		0
$t_{éq}$	$C - x_{éq}$		excès		$x_{éq}$		$x_{éq}$

Comme la dissociation est faible, on a : $x_{éq} \ll C$, d'où : $[NH_3]_{éq} \approx C$.

Comme $[NH_4^+]_{éq} = [HO^-]_{éq} = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]_{éq}}$, on peut exprimer : $K_a = \dfrac{[NH_3]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}} \approx \dfrac{C\,[H_3O^+]^2_{éq}}{K_e}$, soit : $pK_a = -\log C + 2\,pH - pK_e$, d'où finalement : $pH = \dfrac{1}{2}\,pK_e + \dfrac{1}{2}\,pK_a + \dfrac{1}{2}\log C = 11{,}1$.

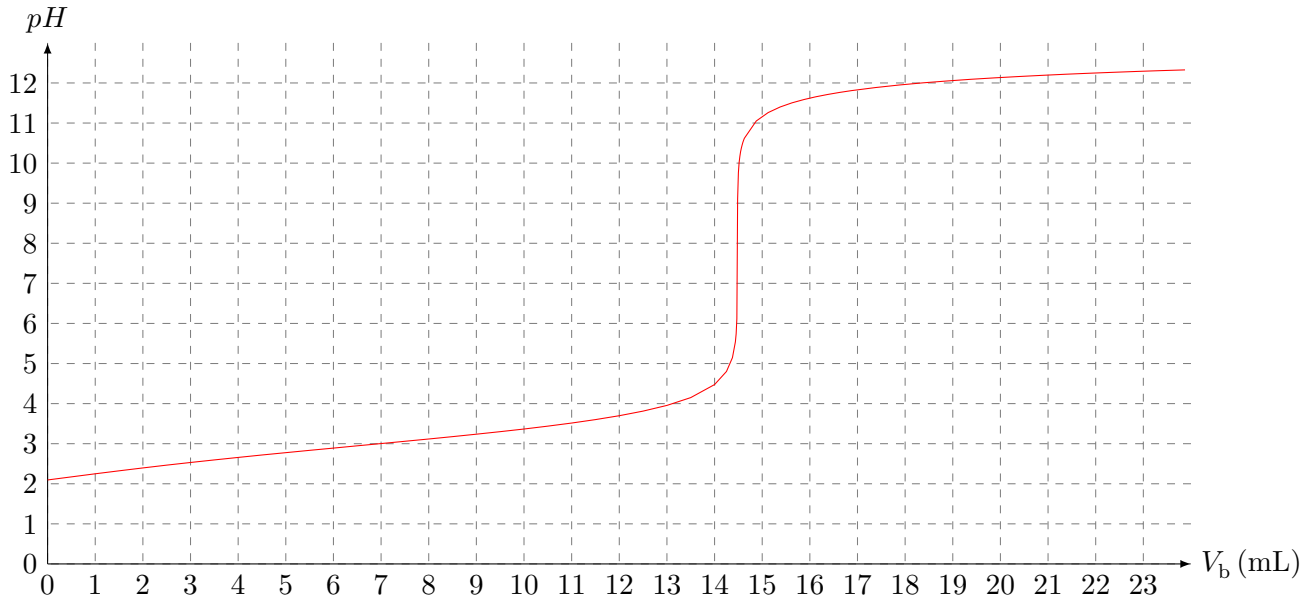
Comme le pH de la solution d'ammoniaque est supérieur à celui d'apparition du précipité, le précipité de $Mg(OH)_{2(s)}$ apparait dans la solution.

4. L'ajout de l'acide $NH^+_{4(aq)}$ dans la solution diminue progressivement le pH. On observe alors la disparition du précipité de $Mg(OH)_{2(s)}$ lorsque le pH devient inférieur à 10,0.

Exercice 6 : Dosage de l'acide salicylique

L'acide salicylique, noté schématique AH, est un acide naturellement synthétisé par certains végétaux, et notamment le saule. Il est utilisé comme conservateur alimentaire et antiseptique, mais il permet également de synthétiser de l'aspirine, ou acide acétylsalicylique.

On souhaite vérifier la composition d'une solution pharmaceutique dont l'étiquette indique une concentration massique de $10\,g \cdot L^{-1}$ en acide salicylique. Pour cela, on prélève un volume $V_a = 20\,mL$ de la solution pharmaceutique que l'on dose par de la soude à la concentration $C_b = 0{,}10\,mol \cdot L^{-1}$. On représente ci-dessous l'évolution du pH en fonction du volume V_b de soude versé.



On donne la masse molaire de l'acide salicylique : $M_a = 138\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. À partir de la courbe de dosage, déterminer la concentration molaire en acide salicylique de la solution pharmaceutique.

2. En déduire la concentration massique en acide salicylique de la solution, puis la comparer à la valeur indiquée sur l'étiquette.

3. Déterminer graphiquement le pK_a du couple associé à l'acide salicylique.

4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de dosage, puis vérifier que celle-ci est bien totale.

Correction :

1. La réaction de dosage s'écrit : $\text{AH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

À l'équivalence, l'acide salicylique et la soude ont été introduits dans des proportions stœchiométriques, soit : $n_{AH} = n_{HO^-,éq}$, d'où : $C_a\,V_a = C_b\,V_{b,éq}$.

L'équivalence correspond au saut de pH, elle est obtenue pour un volume équivalent : $V_{b,éq} \approx 14{,}5\,\text{mL}$, d'où la concentration molaire en acide salicylique de la solution : $C_a = \dfrac{C_b\,V_{b,éq}}{V_a} = 0{,}072\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. On en déduit la concentration massique en acide salicylique : $c_a = C_a\,M_a = 10\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond bien à la concentration indiquée sur l'étiquette.

3. À la demi-équivalence, pour un volume versé $\dfrac{V_{b,éq}}{2} \approx 7\,\text{mL}$, la moitié de l'acide salicylique AH a réagi pour former sa base conjuguée A^-, d'où : $[\text{AH}]_{éq/2} = [\text{A}^-]_{éq/2}$. Le pH de la solution s'exprime alors en fonction du pK_a du couple AH/A^- tel que : $pH_{éq/2} = pK_a + \log\dfrac{[\text{A}^-]_{éq/2}}{[\text{AH}]_{éq/2}} = pK_a$.

En lisant graphiquement le pH à la demi-équivalence, on en déduit donc : $pK_a \approx 3$.

4. La constante d'équilibre de la réaction de dosage est : $K^\circ = \dfrac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]\,[\text{HO}^-]} = \dfrac{[\text{A}^-]\,[\text{H}^+]}{[\text{AH}]\,[\text{HO}^-]\,[\text{H}^+]} = \dfrac{K_a}{K_e} = 10^{11}$.

Comme $K^\circ \gg 10^3$, la réaction est bien totale.