

Chimie des solutions

Méthode de la réaction prépondérante

De manière rigoureuse, la composition finale d'un système siège d'une transformation chimique pouvant être modélisée par plusieurs équations de réaction peut être déterminée en résolvant un système d'équations :

- Condition d'équilibre chimique pour chaque équation de réaction
- Conservation de la matière pour chaque espèce initialement introduite
- Conservation de la charge

Cette résolution est programmable mais longue et pénible à mettre en œuvre à la main.

L'intérêt de la méthode de la réaction prépondérante (RP) est, partant d'un système complexe, de se ramener à un système plus simple de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de **solution équivalente** au système initial.

La réaction prépondérante

Une réaction est prépondérante si son avancement est majoritaire devant celui des autres réactions possibles.

En général, la réaction de plus grande constante d'équilibre thermodynamique K° (attention ce n'est pas toujours le cas, car les concentrations initiales interviennent également).

La réaction prépondérante peut être :

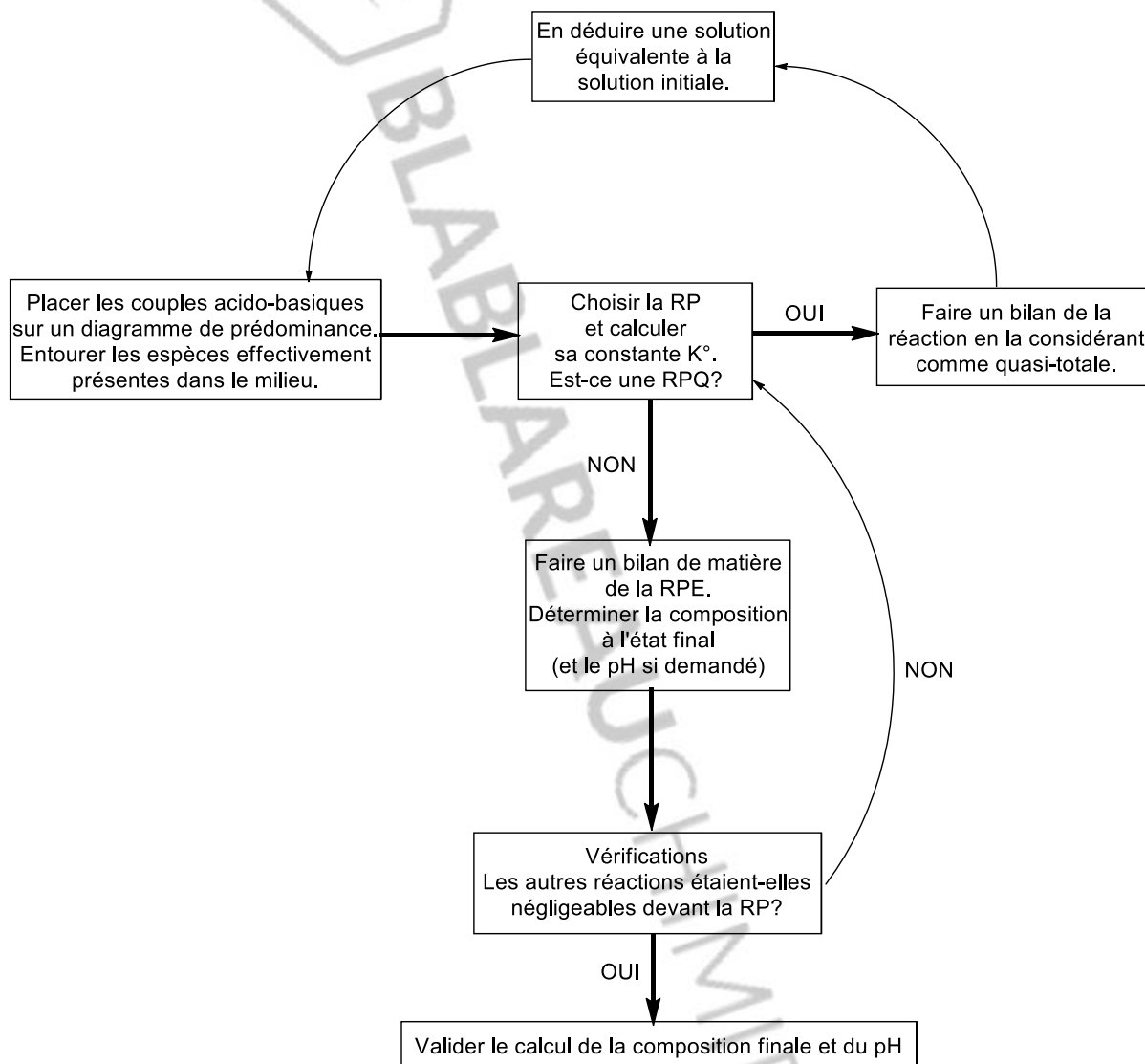
- Une RPQ : une réaction quasi totale ou quantitative, souvent le cas si $K^\circ > 10^4$
- Une RPE : une réaction équilibrée, souvent le cas si $K^\circ < 10^4$

Application de la méthode de la RP

Étape 1	Placer les couples impliquant les espèces présentes sur un diagramme de prédominance et entourer les espèces présentes dans le milieu.	
Étape 2	Choisir comme RP la réaction de constante K° la plus importante , c'est-à-dire celle engageant l'acide le plus fort avec la base la plus forte.	
	S'il s'agit d'une RPQ La réaction est considérée comme quasi-totale d'où $\xi_f \approx \xi_{\max}$ et aboutit à la disparition quasi-complète du réactif limitant. Un nouveau système chimique apparaît : il s'agit d'une solution équivalente au système initial.	S'il s'agit d'une RPE L'équilibre s'établit, il s'agit de l'équilibre de contrôle . On détermine la composition finale du système grâce à la condition d'équilibre chimique.
Étape 3	Vérification des hypothèses : s'assurer, si possible à l'aide d'un diagramme de prédominance, que l'avancement des réactions secondaire est négligeable devant l'avancement de la réaction prépondérante. • S'il y a accord, le calcul est terminé. • Sinon, il faut modifier les hypothèses de choix de RP.	

Schéma représentatif de la méthode RP

Le schéma explicatif concerne le cas des équilibres acido-basiques où l'on cherche la composition finale du système en équilibre (et éventuellement le pH). La méthode reste la même si on considère des équilibres d'autre nature (précipitation, oxydoréduction, complexation).



Exercices d'entraînement

Exercice n° 1 : Composition de l'état final et pH en solution aqueuse

1. Donner deux exemples d'acide fort puis écrire l'expression du pH d'une solution d'acide fort de concentration C . Même question pour le pH d'une base forte.
2. Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution aqueuse d'acide acétique CH_3COOH de concentration en quantité de matière $C = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Données : $pK_a = 4,8$

[Correction détaillée \(questions 1 et 2\)](#)



3. Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ de concentration en quantité de matière $C = 0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Données : $pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,4$; $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

[Correction détaillée en vidéo](#)



4. Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution de $(NH_4)_2S$ de concentration en quantité de matière $C = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Données : Diacide H_2S : $pK_{a1} = 7$; $pK_{a2} = 13$; Couple NH_4^+/NH_3 : $pK_a = 9,2$

[Correction détaillée en vidéo](#)



5. Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration en quantité de matière $C = 0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La première acidité est forte, la deuxième correspond à un pK_a de 1,9.

[Correction détaillée en vidéo](#)



Exercice n° 2 : pH d'un étrange mélange... (bonus)

NB : Cet exercice n'est pas représentatif de ce qui pourrait être demandé au concours, il est simplement une occasion de voir si vous avez bien compris la méthode de la réaction prépondérante.

Dans un litre d'eau, on dissout :

- 0,100 mol de chlorure d'hydrogène HCl ;
- 0,200 mol d'acide nitreux HNO_2 ;
- 0,100 mol de nitrite de sodium $NaNO_2$;
- 0,100 mol d'ammoniac NH_3 ;
- 0,200 mol d'hydroxyde de sodium $NaOH$.

Déterminer le pH de ce mélange.

Données : $pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,2$; $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

[Correction détaillée en vidéo](#)



Exercice n° 3 : Préparation de solutions

1. Combien de moles d'ammoniac faut-il ajouter à 1 L d'eau (sans variation de volume) pour avoir $\text{pH} = 11,0$?
Donnée : $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

[Correction détaillée en vidéo](#)



2. On dispose d'une solution d'acide éthanoïque à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'une solution de potasse à $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'eau distillée. Comment préparer 5 L d'une solution tampon de concentration totale $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 4,5$.
Donnée : $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

[Correction détaillée en vidéo](#)



Exercice n° 4 : Solubilité de l'iodure de plomb

La conductivité d'une solution saturée d'iodure de plomb $\text{PbI}_2(\text{s})$ à 298 K est $\sigma = 38 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Déterminer la solubilité et le produit de solubilité de l'iodure de plomb $\text{PbI}_2(\text{s})$ à 298 K.
2. On introduit 0,40 g de $\text{PbI}_2(\text{s})$ dans 1,0 L d'eau. Le solide est-il présent à l'état final ?
3. Quelle masse d'iodure de potassium $\text{KI}(\text{s})$ faut-il ajouter pour que 99 % de $\text{PbI}_2(\text{s})$ précipite ? La solubilité de l'iodure de potassium est considérée comme totale.

Données :

- Masses molaires : $M_{\text{PbI}_2} = 461,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{KI}} = 166,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Conductivités molaires ioniques : $\lambda_{\text{Pb}^{2+}} = 14,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{I}^-} = 7,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

[Correction détaillée en vidéo](#)

Exercice n° 5 : Solubilité de l'acétate d'argent

1. Déterminer la composition à l'équilibre d'une solution saturée filtrée d'acétate d'argent $CH_3COOAg(s)$. Quel est le pH de cette solution ?
2. On ajoute 0,010 mol d'acétate de sodium $CH_3COONa(s)$ à $V_0 = 100$ mL de la solution saturée filtrée précédente. Déterminer la masse d'acétate d'argent qui précipite.
3. Quel volume d'acide nitrique de concentration $c = 2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ faut-il ajouter pour faire disparaître le précipité ? Quel est le pH de la solution lorsque le précipité disparaît ?

Données :

- $pK_s(CH_3COOAg) = 2,6$
- $pK_a(CH_3COOH/CH_3COONa) = 4,8$
- $M_{CH_3COOAg} = 166,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'acétate de sodium est totalement soluble dans l'eau.
- L'acide nitrique est un acide fort dans l'eau.

[Correction détaillée en vidéo](#)

Exercice n° 6 : Précipitation et redissolution

Soit un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions $Ag^+(aq)$ à la concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement un volume V de solution de bromate de sodium $NaBrO_3$ à la concentration C .

1. On choisit $C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Lors de l'expérience, on observe un précipité de bromate d'argent $AgBrO_3$ puis sa redissolution. Déterminer les volumes d'apparition et de disparition du précipité.
2. À quelle condition sur C le précipité n'est-il jamais observé, quel que soit le volume de solution de bromate de sodium ajouté ?

Données : $pK_s(AgBrO_3) = 4,3$

[Correction détaillée en vidéo](#)

**Exercice n° 7 : Solubilité de la gibbsite massive** (*inspiré de CCINP 2005*)

On étudie la solubilité de la gibbsite $Al(OH)_3(s)$ massive, c'est-à-dire constituée par des cristaux de taille importante.

1. Exprimer la solubilité totale de la gibbsite massive dans l'eau, notée s^* , en fonction des concentrations des espèces dissoutes en aluminium III.
2. Établir l'expression de s^* , dans l'eau en fonction de la concentration en ions H^+ de la solution, fixée au moyen d'une solution tampon.
3. Représenter le diagramme de prédominance des espèces dissoutes dans l'eau de l'aluminium III. Préciser le pH de frontière, délimitant les domaines de prédominance de ces espèces.
4. En tenant compte du diagramme précédent, en déduire deux expressions approchées de $\log(s^*)$ en fonction du pH de la solution tampon.
5. On réalise une solution à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de gibbsite dans l'eau en milieu acide et on augmente, sans dilution, le pH de la solution. Expliquer qualitativement ce que l'on observe. Déterminer les valeurs particulières du pH.

Données à 298 K : constantes d'équilibres

- $Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3HO^-$ $K_s = 10^{-32}$
- $Al^{3+} + 4HO^- = [Al(OH)_4]^-$ $\beta_4 = 10^{34}$

[Correction détaillée en vidéo](#)



Exercice n° 8 : Solubilité du carbonate de baryum en fonction du pH

On peut dissoudre du carbonate de baryum dans une solution de pH variable.

1. Exprimer la solubilité s du carbonate de baryum en fonction de h , K_{a1} , K_{a2} et K_s .
2. Tracer la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$.
3. Déterminer la valeur du pH nécessaire pour que la solubilité s soit de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $\text{p}K_s(\text{BaCO}_3) = 8,3$; $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

[Correction détaillée en vidéo](#)



Capacité numérique : Courbes de distribution

Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

I. Équations des courbes de distribution

On souhaite tracer les courbes de distribution associées à un triacide AH_3 et ses différentes formes acidobasiques. On rappelle qu'une courbe de distribution représente la proportion d'une espèce acidobasique (par rapport à l'ensemble de ces formes acides et basiques) en fonction du pH.

I.1. Écrire les équations de réaction modélisant la dissociation du triacide AH_3 dans l'eau. Exprimer les constantes d'acidité en fonction des concentrations des espèces acidobasiques adéquates et de la concentration h en ions oxonium à l'équilibre chimique.

I.2. Montrer que le pourcentage de triacide α_{AH_3} en fonction de h peut s'exprimer ainsi :

$$\alpha_{AH_3}(h) = \frac{h^3}{h^3 + K_{a1} \cdot h^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

En déduire les pourcentages $\alpha_{AH_2^-}$, $\alpha_{AH^{2-}}$ et $\alpha_{A^{3-}}$.

II. Tracé des courbes de distribution

On tracera les courbes de distribution de deux triacides dont les pK_a sont donnés : l'acide phosphorique et l'acide citrique.

pK_a de deux triacides

Triacide	pK_{A1}	pK_{A2}	pK_{A3}
Acide phosphorique	2,2	7,2	12,2
Acide citrique	3,1	4,8	6,4

Les questions qui suivent sont faites directement sous Python.

II.1. Écrire une fonction **AH3(h)** qui renvoie la valeur de α_{AH_3} en fonction de h . Faire de même pour les trois autres courbes de distribution.

II.2. À l'aide de *matplotlib.pyplot*, tracer les quatre courbes de distribution en fonction du pH pour chacun des triacides. On prendra soin d'étiqueter correctement les axes, de légender les courbes, et de donner pour titre au graphique « Diagramme de distribution ». Expliquer comment les courbes de distribution permettent de déterminer (ou de retrouver) les valeurs des pK_a .

Pour ce qui concerne la capacité numérique exigible au programme, il est possible de s'arrêter ici. Pour ceux qui souhaitent aller au-delà, je propose de poursuivre le devoir pour tracer avec Python une courbe de titrage pH-métrique et sa dérivée.

III. Titrage des triacides

III.1. Pour chaque triacide, prévoir qualitativement l'allure de la courbe $pH = f(V)$ pour le titrage par de la soude.

Les questions qui suivent vont permettre de tracer cette courbe $pH = f(V)$ pour le titrage acidobasique des deux triacides.

III.2. Exprimer les concentrations $[AH_3]$, $[AH_2^-]$, $[AH^{2-}]$ et $[A^{3-}]$ en fonction des pourcentages α_{AH_3} , $\alpha_{AH_2^-}$, $\alpha_{AH^{2-}}$ et $\alpha_{A^{3-}}$ ainsi que de la concentration initiale en triacide C_a et des volumes d'acide V_a et de base V_b .

III.3. L'électroneutralité de la solution impose une relation entre les concentrations des ions dans la solution. Écrire cette relation et montrer que :

$$[AH_2^-] + 2 \times [AH^{2-}] + 3 \times [A^{3-}] + \frac{K_e}{h} = h + \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

On prendra les valeurs suivantes :

- Concentration en triacide dans la solution titrée : $C_a = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Concentration en soude dans la solution titrante : $C_b = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Volume de solution titrée : $V_a = 20 \text{ mL}$

III.4. Écrire quatre fonctions **AH3tit(h, V_b)**, **AH2tit(h, V_b)**, **AHtit(h, V_b)** et **Atit(h, V_b)** qui renvoient respectivement les valeurs des concentrations $[AH_3]$, $[AH_2^-]$, $[AH^{2-}]$ et $[A^{3-}]$ dans la solution en fonction de la concentration h et du volume V_b de solution titrante versé.

III.5. Écrire une fonction **electroneutralite (h, V_b)** telle que lorsque $\text{electroneutralite}(h, V_b) = 0$, la relation établie à la question III.3. est vérifiée.

III.6. Écrire une fonction **pH_value (V_b)** qui renvoie la valeur du pH en fonction du volume V_b de solution titrante versé. On utilisera pour cela la fonction *bisect* du module *scipy.optimize*.

III.7. Créer les deux listes suivantes :

- Une liste appelée **V_b** qui renvoie 1000 valeurs de 0 à 50 ;
- Une liste appelée **pH** qui renvoie la valeur du pH pour chaque valeur de la liste **V_b**.

III.8. Tracer la courbe $pH = f(V_b)$. On prendra soin d'étiqueter correctement les axes, et de donner pour titre au graphique « Titration pH-métrique ».

Propositions pour aller plus loin

III.9. Tracer la courbe $pH = f(V_b)$ et les courbes de distribution en fonction de V_b sur le même graphique. Pour les grandeurs en ordonnée, on utilise un axe pour les valeurs de pH et un axe pour les valeurs des proportions des différentes formes acidobasiques.

III.10. Créer une liste **dpH** qui renvoie des valeurs de la dérivée du pH par rapport à V_b (on utilisera la dérivée centrée). Tracer la superposition des courbes $pH = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} = f(V_b)$ en utilisant bien deux axes distincts pour les grandeurs en ordonnée.

Extrait du programme de PCSI : Réactions acide-base et de précipitation

Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant qu'elles constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiant·es étant amené·es à déterminer l'état final d'un système en transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique. On montrera qu'il est ainsi possible d'analyser et de simplifier une situation complexe pour parvenir à la décrire rigoureusement et quantitativement, en l'occurrence dans le cas des solutions aqueuses, par une seule réaction. Il est cependant important de noter qu'on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Dans ce cadre, aucune formule de calcul de pH n'est exigible.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions acide-base - constante d'acidité K_a ; constante d'acidité des deux couples de l'eau à 298 K. - diagramme de prédominance, de distribution ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et caractère – faible ou fort – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac ; - solutions tampons.	Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation. 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. Utiliser des tables pour extraire les données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique 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. Retrouver les valeurs de constantes
Réactions de dissolution ou de précipitation - réaction de dissolution, constante de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité.	thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable. Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation. Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse. Illustrer un procédé de retraitement ou de recyclage ou de séparation en solution aqueuse.