

MPI* Physique
TD Chimie des solutions
 Réaction acido-basiques

CHANGES I WOULD MAKE TO THE PERIODIC TABLE

MOVE HELIUM OVER HERE IF IT FITS SO NICELY!

MERGE THESE BORING METALS WITH TITANIUM TO MAKE ATIXANIUM™

UPDATE LATIN/NEO-LATIN SYMBOLS TO MATCH NAMES. THIS ISN'T ANCIENT ROME.

REPLACE THE BLANDER POST-TRANSITION METALS WITH NEW KINDS OF CARBON

SP (SPITE ELEMENT)

H	He																	Sp (SPITE ELEMENT)						
Li	Be	MERGE THESE BORING METALS WITH TITANIUM TO MAKE ATIXANIUM™																TBD	B	C	N	O	F	Ne
So	Mg	UPDATE LATIN/NEO-LATIN SYMBOLS TO MATCH NAMES. THIS ISN'T ANCIENT ROME.																TBD	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Pm	Ca	Sc	Ti	Tx	Cr	Mn	(I)	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Sv	Cd	Cx	Tn	Cii	Cii	Io	Xe							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	Tg	Re	Os	Ir	Pt	Gd	Hg	Cx	Id	Cii	Pb	At	Rn							
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og							

NEODYMIUM CAN STAY—MAGNETS ARE COOL
THAT W ANNOYS ME

MOVE

↓

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Dy	Ho	Dh	Tm	Jk	Lu
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

↑

3.9% OF ALL ELEMENTS ARE NAMED AFTER YTTERBY, SWEDEN (POP 3000) LET'S KEEP YTTRIUM BUT RENAME THE OTHER 3 AFTER BIGGER CITIES (TOKYIUM, DELHIUM, AND JAKARTAUM?) TO BE MORE FAIR.

INSERTING THE LANTHANIDES AND ACTINIDES PROPERLY MAKES THE TABLE TOO WIDE. TRIAGE IS NEEDED. EACH ELEMENT WILL BE OFFERED FREE TRAINING TO HELP ADJUST TO ITS NEW COLUMN.

Olivier Caffier



1 Équilibre acido-basique et avancement

L'acide acétylsalicylique¹, $C_8H_7O_2COOH$, appartient à un couple acide-base avec $pK_a = 3,5$.

1. Quel est le nom courant de cette molécule?
2. Quelle est, d'après vous, sa base conjuguée?
3. Le système comporte initialement C_0 d'acide acétylsalicylique en solution. Montrez que l'avancement volumique prend à l'équilibre une valeur x qui est à la racine d'un certain polynôme.
4. Faites une approximation raisonnable pour calculer x sans résoudre le polynôme. Application numérique : calculez le pH pour $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Discutez la qualité de l'approximation.
5. Calculez le taux de dissociation de l'acide et le taux de recombinaison de la base (ces taux sont définis comme des rapports de concentration).

Corrigé :

1. Il s'agit de l'aspirine.
2. Sa base conjuguée est : $ACOO^-$
3. On a le tableau d'avancement suivant :

	$ACOOH$	+	H_2O	=	$ACOO^-$	+	H_3O^+
EI(C)	C_0		solvant		0		0
t(C)	$C_0 - x$		solvant		x		x

On écrit alors le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{a(H_3O^+) a(ACOO^-)}{a(ACOOH) a(H_2O)}$$

$$= \frac{[H_3O^+][ACOO^-]}{C^0[ACOOH]}$$

Maintenant, deux choses :

- $Q_r(EI) = 0 < K^0$: **la réaction se produit dans le sens direct** ;
- À un instant t quelconque : $Q_r(t) = \frac{x^2}{(C_0 - x)C^0}$

Dès lors, si l'on suppose l'équilibre atteint, $Q_r(EQ) = \frac{x_{eq}^2}{(C_0 - x_{eq})C^0} = K^0$.

Avec la contrainte $0 < x < C_0$, on a le polynôme suivant :

$$x_{eq}^2 = K^0 C^0 (C_0 - x_{eq})$$

1. long comme un lundi le nom

4. On a d'abord $K^0 = K_a^0 = 10^{-pK_a} = 10^{-3,5} \ll 1$.²

Dès lors, $x_{\text{eq}} \ll C_0$, on en déduit alors que :

$$x_{\text{eq}} \approx \sqrt{K^0 C^0 C_0} \approx 10^{-1,75} \text{ mol.L}^{-1}$$

Enfin, on a $\text{pH} = -\log([H_3O^+]) = -\log(x_{\text{eq}})$, d'où :

$$\text{pH} = 1,75$$

2 Dosage d'une solution d'ammoniac

On réalise le titrage d'une solution d'ammoniac (volume initial $V_0 = 20\text{mL}$, concentration C_0) par de l'acide chlorhydrique (concentration $C_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). La courbe de pH résultante est donnée figure 1. Donnée : l'ammoniac est la base du couple NH_4^+/NH_3 , et

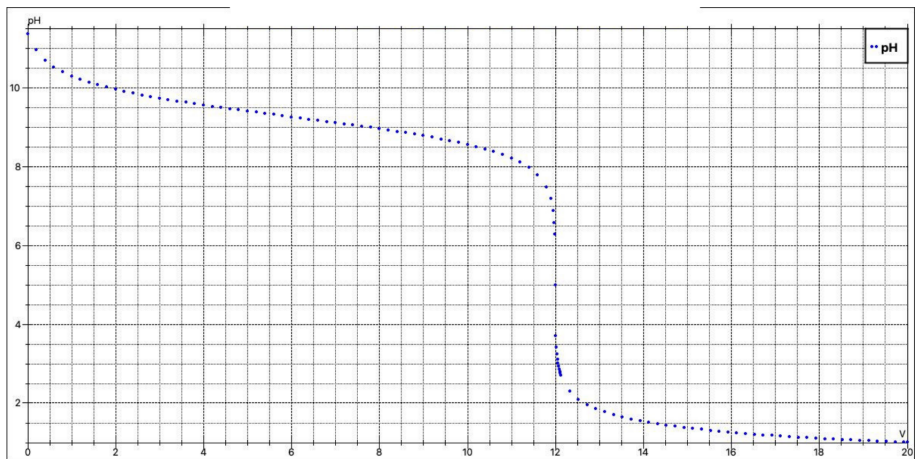


FIGURE 1 – Courbe de pH en fonction du volume V d'acide versé.

c'est une base faible.

1. Faites un schéma du dispositif expérimental, en identifiant en particulier les solutions titrée et titrante.
2. Donnez la réaction de dosage. Quelles caractéristiques doit-elle avoir? Ces caractéristiques seront supposées réalisées dans la suite.
Faites le tableau d'avancement, en distinguant les cas avant équivalence et après équivalence.
3. À l'aide de la figure 1, déterminez la concentration C_0 de l'ammoniac dans la solution initiale.

2. Ainsi, $1/K^0 \gg 1$ donc la réaction inverse est quasi-totale.

4. Grâce au tableau d'avancement, justifiez que la demi-équivalence permet de déterminer le pK_a de l'ammoniac. Donnez sa valeur.

Corrigé :

1. La solution titrée est le NH_3 et la solution titrante est le HCl .
2. La réaction du dosage est la suivante :



Elle doit respecter les conditions suivantes :

- **Rapide** : directement ;
- **Unique** : On pourrait se méfier d'une autre réaction de H^+ sur H_2O , mais les calculs montreraient qu'elle est négligeable devant celle qu'on étudie ;
- **Totale** : On a

$$K^0 = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a^0}$$

Maintenant si on se réfère au point d'inflexion de la courbe, on a $\text{pH} = pK_a$ qui se situe entre 8 et 10.

On a alors K_a^0 qui se situe entre 10^{-10} et 10^{-8} , donc $K^0 \gg 1$: la réaction est bien totale.

Enfin, on a le tableau suivant :

	NH_3	+	H^+	=	NH_4^+
EI	$C_0 V_0$		$C_a V$		0
t	$C_0 V_0 - \xi(t)$		$C_a V - \xi(t)$		$\xi(t)$
avant équiv.	$C_0 V_0 - C_a V$		0		$C_a V$
équiv.	0		0		$C_0 V_0 = C_a V_a$
après équiv.	0		$C_a V - C_0 V_0$		$C_0 V_0$

3. On a

$$C_0 = \frac{C_{\text{eq}} V_{\text{eq}}}{V_0}$$

et avec une lecture graphique du saut de pH, on trouve $V_{\text{eq}} = 12 \text{ mL}$, d'où :

$$C_0 = \frac{C_{\text{eq}} V_{\text{eq}}}{V_0} = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$$

4. La demi équivalence est

$$V_{1/2} = \frac{V_{\text{eq}}}{2}$$

Le pH se lit alors à $V = 6 \text{ mL}$:

$$\text{pH} = 9,3$$

3 Dosage d'un mélange chloré

(Centrale MP 2018) Une solution aqueuse de volume $V_0 = 20$ mL est constituée d'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et d'acide hypochloreux HClO à la concentration C_2 . Ce dernier est un acide très faible dans l'eau.

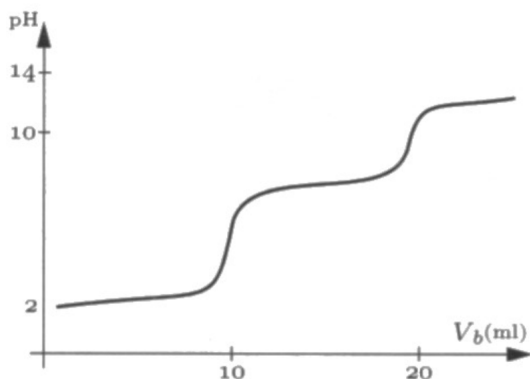


FIGURE 2 – Courbe du dosage pH-métrique

On titre cette solution par de la soude à la concentration $C_b = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui conduit à la courbe pH-métrique de la figure 2.

1. Déterminez C_1 et C_2 .
2. Déterminez le pK_a du couple faisant intervenir l'acide hypochloreux.
3. Soit $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ la quantité de matière de H_3O^+ à un instant quelconque et $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ sa valeur initiale, et de même pour HClO et ClO^- . Donnez les allures des courbes suivantes en fonction du volume V_b de soude versée :

$$\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_i(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad \frac{n(\text{HClO})}{n_i(\text{HClO})} \quad \frac{n(\text{ClO}^-)}{n_i(\text{ClO}^-)}$$

Corrigé :

1. On a, pour le premier dosage, le tableau d'avancement suivant :

Insérer tableau.

Dès lors, pour la première équivalence :

$$\xi_{\text{eq},1} = C_1 V_0 = C_b V_{\text{eq},1}$$

et le graphique nous dit que $V_{\text{eq},1} = 10$ mL, d'où

$$C_1 = \frac{C_b V_{\text{eq},1}}{V_0} = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour le deuxième dosage, on arrive au tableau suivant :

	HClO	+	OH ⁻	=	ClO ⁻	+	H ₂ O
EI	$C_2 V_0$		$C_b(V - V_{\text{eq},1})$		0		solvant
t	$C_2 V_0 - \xi$		$C_b(V - V_{\text{eq},1}) - \xi$		ξ		solvant

Dès lors, à la deuxième équivalence :

$$\xi_{\text{eq},2} = C_2 V_0 = C_b(V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1})$$

La lecture graphique nous permet alors de dire que $V_{\text{eq},2} = 20 \text{ mL}$, d'où :

$$C_2 = \frac{C_b(V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1})}{V_0} = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. On se réfère à la demi-équivalence du 2^{ème} dosage : $V = 15 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 7,5$.

