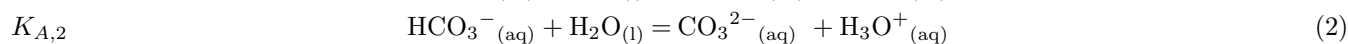
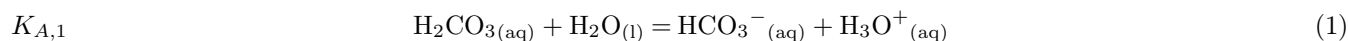


Correction du TD

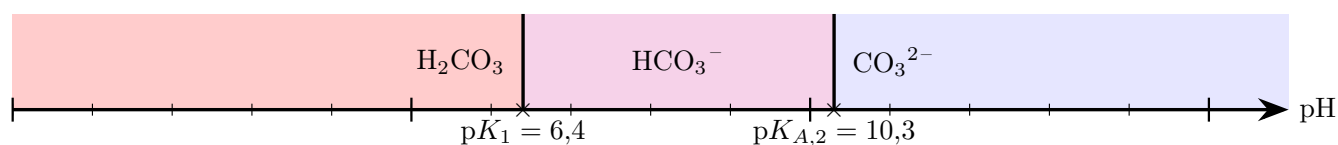
I Acide carbonique

1)



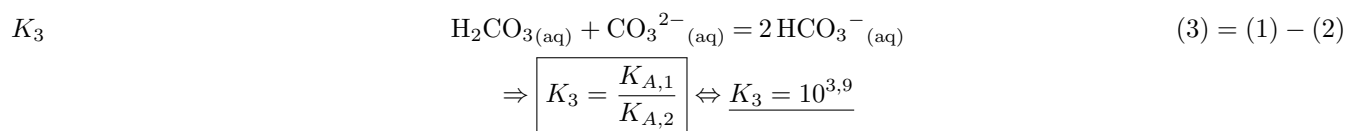
2)

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}c^\circ} \quad \text{et} \quad K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}c^\circ}$$



3)

4)

5) 1) Si $\text{pH} = 3$, H_2CO_3 prédomine ;2) Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors $\text{pH} = 8$ et HCO_3^- prédomine ;3) Si $[\text{HO}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puisque d'après le produit ionique de l'eau on a

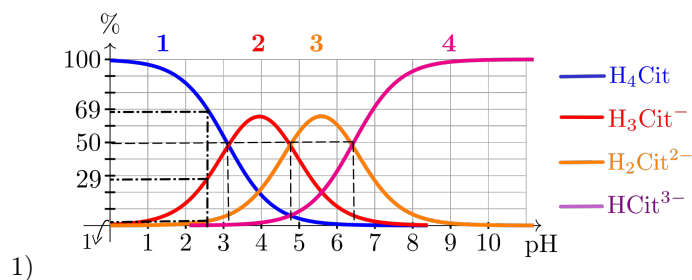
$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{c^\circ} = 10^{-14}$$

D'où $\text{pH} = 12$ et CO_3^{2-} prédomine.

À retenir

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

II Exploitation de courbes de distribution



1)

2)

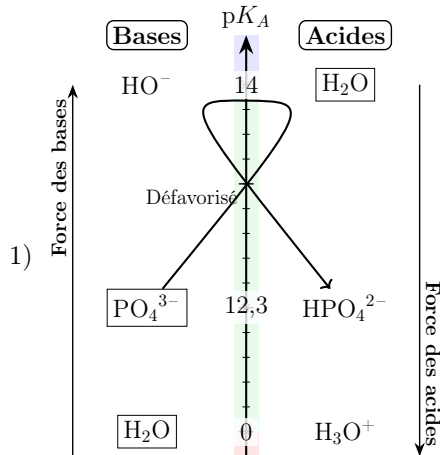
$$\text{p}K_{A,1} \approx 3 \quad ; \quad \text{p}K_{A,2} \approx 4,8 \quad ; \quad \text{p}K_{A,3} \approx 6,4$$

3)

$$\alpha(\text{H}_4\text{Cit}) \approx 69\% \quad ; \quad \alpha(\text{H}_3\text{Cit}^-) \approx 29\% \quad ; \quad \alpha(\text{H}_2\text{Cit}^{2-}) \approx 2\%$$

III État d'équilibre d'une base faible

L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible, qui intervient dans les couples $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ de $\text{p}K_A = 12,3$. On l'introduit en solution aqueuse à la concentration initiale $c_0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Pour trouver la réaction en jeu, on trace l'échelle de $\text{p}K_A$. La réaction prépondérante est celle entre la base la plus forte, PO_4^{3-} , et l'acide le plus fort, ici l'eau. Ainsi :

Équation		$\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$			
Initial	$x = 0$	c_0	excès	0	0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c_0 - x_{\text{eq}}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

Réaction défavorisée (γ) $\Rightarrow K^\circ = 10^{\text{p}K_A - \text{p}K_e} = 10^{-1,7}$; or

$$K = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0 - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow x_{\text{eq}}^2 + Kx_{\text{eq}} - Kc_0 = 0$$

FIGURE 1 – Échelle $\text{p}K_A$

$$\Rightarrow \Delta = K^2 + 4Kc_0 \quad \text{et} \quad x_{\text{eq},\pm} = -\frac{K \pm \sqrt{K^2 + 4Kc_0}}{2} \Rightarrow \begin{cases} x_{\text{eq},-} = -5,6 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ x_{\text{eq},+} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

La réaction étant en sens direct forcément (pas de réactifs au début), on prend la solution positive, et ainsi

$$x_{\text{eq}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Soit $[\text{PO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 6,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} \Leftrightarrow \text{pH} = 12,8$

IV Iodure de plomb

- 1) Une solution contient initialement des ions Pb^{2+} à la concentration $c = 1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et des ions iodure I^- de même concentration. On donne $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8$.

Équation		$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2\text{I}^-(\text{aq})$	=	$\text{PbI}_{2(\text{s})}$
Initial	$\xi = 0$	cV		cV		0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	$cV - \xi_{\text{max}}$		$cV - 2\xi_{\text{max}}$		ξ_{max}

$$K^\circ = \frac{1}{K_s} = 10^8 \quad \text{et} \quad Q_{r,i} = \frac{c^{\circ 3}}{c^3} = 10^3 \ll 10^8$$

La réaction se fait donc dans le **sens direct** et est **totale**. On suppose donc que l'état final est $\xi_{\text{eq}} = \xi_{\text{max}}$, et on cherche ξ_{max} :

$$\begin{cases} cV - \xi_{\text{max}} = 0 \\ cV - 2\xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\text{max}} = cV \\ \xi_{\text{max}} = \frac{cV}{2} \end{cases} \Rightarrow \boxed{\xi_{\text{max}} = \frac{cV}{2}}$$

Ainsi

$$n_{\text{PbI}_2, \text{eq}} = \frac{cV}{2} \quad ; \quad [\text{I}^-]_{\text{eq}} = \varepsilon \quad ; \quad [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{c}{2}$$

Important

On vérifie l'hypothèse de totalité en calculant ε :

$$K = \frac{c^{\circ 2}}{\varepsilon^2} \Leftrightarrow \varepsilon = \frac{2}{Kc} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll \frac{c}{2}$$

C'est bien vérifié ✓!

b –

$$c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow Q_{r,i} = 1,25 \times 10^{14} > K^\circ$$

On devrait donc aller dans le sens indirect, ce qui n'est pas possible : le système n'évolue pas.

2) c	1	Équation		$\text{PbI}_{2(s)}$	=	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	+	$2\text{I}^{-}_{(aq)}$
		Initial	$\xi = 0$	n		0		0
		Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		$2\xi_{eq}$

2 Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_{eq} = s \\ [\text{I}^{-}]_{eq} = 2s \end{cases}$

3 Or, $K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{eq} \times [\text{I}^{-}]_{eq}^2}{c^3} = 4 \left(\frac{s}{c^0} \right)^3$

$$\Rightarrow s = c^0 \left(\frac{10^{-pK_s}}{4} \right)^{1/3} \Rightarrow s = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d	1	Équation		$\text{PbI}_{2(s)}$	=	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	+	$2\text{I}^{-}_{(aq)}$
		Initial	$\xi = 0$	n		0		cV
		Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		$cV + 2\xi_{eq}$

2 Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_{eq} = s \\ [\text{I}^{-}]_{eq} = c + 2s \end{cases}$

3 Or, $c^3 K_s = s(c + 2s)^2 = sc^2 + 4cs^2 + 4s^3$

La résolution d'équation d'ordre 3 n'est pas au programme. On doit trouver une astuce nous permettant de négliger quelque chose. Ici, on peut supposer que $s \ll c$: en effet, dans le meilleur des cas avec le calcul précédent on a $s = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'effet d'ion commun ne fait que baisser la solubilité, pas l'augmenter. Comme $c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, cette hypothèse est plausible.

Dans ce cas, $c + 2s \approx c$, et ainsi

$$K_s = sc^2 \Leftrightarrow s = \frac{K_s}{c^2} \Rightarrow s = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ce qui vérifie par la même occasion l'hypothèse.

V Domaine d'existence de l'hydroxyde de fer II

1) On a

2) solu

3) solu

VI Stabilité de solutions

1) solu

2) Déterminer les deux mélanges suivants sont stables (aucune réaction quantitative n'a lieu) :

a – solu

b – solu

VII Titrage de l'acide acétique d'un vinaigre

1) solu

2) solu

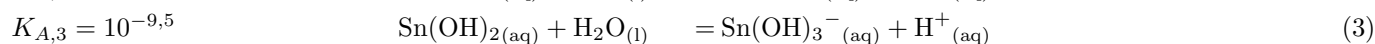
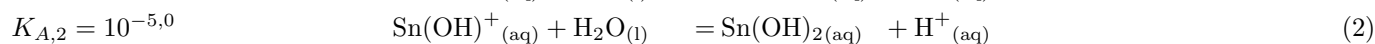
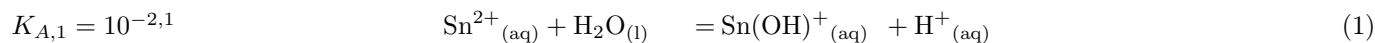
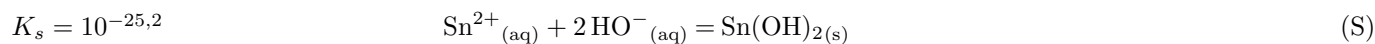
3) solu

4) solu

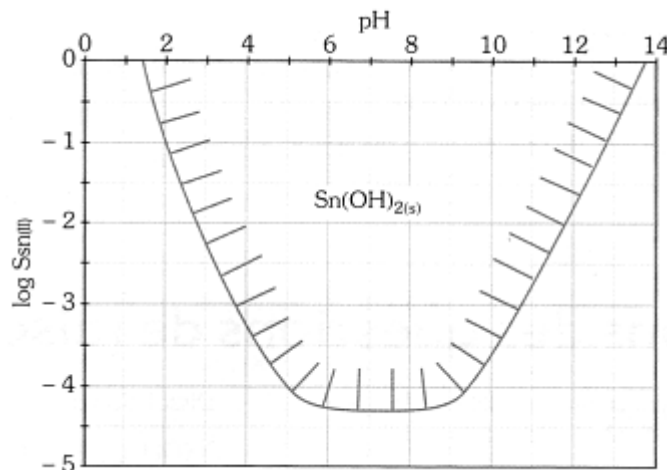
5) solu

VIII Hydroxyde d'étain

La solubilité s de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_{2(s)}$ varie avec le pH en raison des équilibres suivants :



On donne le graphe $\log s = f(\text{pH})$ ci-dessous :



1) solu

2) solu

3) solu

IX Diacide fort

1) solu

2) solu

X Solubilités dans l'eau pure de différents précipités

1) solu

2) solu

3) solu

XI Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré.

1) solu

2) solu

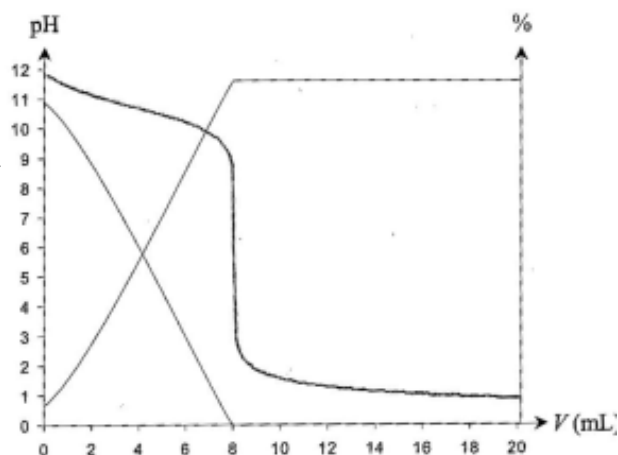
3) solu

4) solu

5) solu

XII Titration d'une amine

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine $C_nH_{2n+1}NH_2$. Pour cela, on dissout une masse $m = 0,146$ g dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique (H^+, Cl^-) de concentration molaire $c_A = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne ci-contre la courbe de titrage $pH = f(V)$, à laquelle sont superposées en traits fins 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 du volume V de solution titrante versée.



Données

- ◇ $M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_N = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◇ Zones de virage d'indicateurs colorés :
 - ▷ Phénolphtaléine 8,2 ; 10,0
 - ▷ BBT 6,0 ; 7,6
 - ▷ Vert malachite 0,2 ; 1,8

- 1) solu
- 2) solu
- 3) solu
- 4) solu
- 5) solu