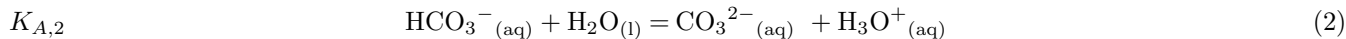
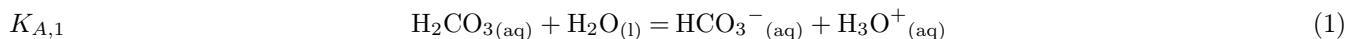


## Correction du TD

## I Acide carbonique

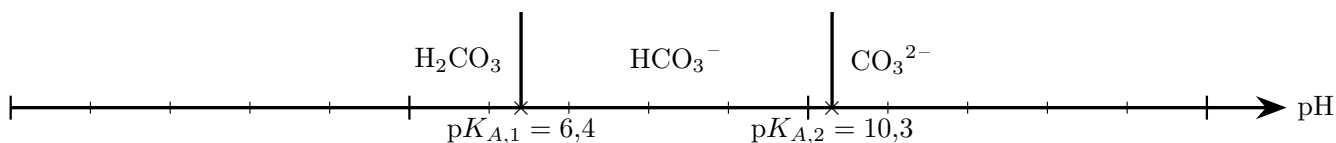
1)



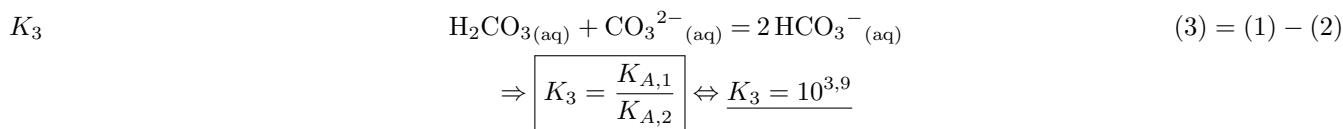
2)

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

3)



4)

5) a) Si pH = 3, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> prédomine ;b) Si [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 1 × 10<sup>-8</sup> mol·L<sup>-1</sup>, alors pH = 8 et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> prédomine ;c) Si [HO<sup>-</sup>] = 1 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>, alors [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 1 × 10<sup>-12</sup> mol·L<sup>-1</sup> puisque d'après le produit ionique de l'eau on a

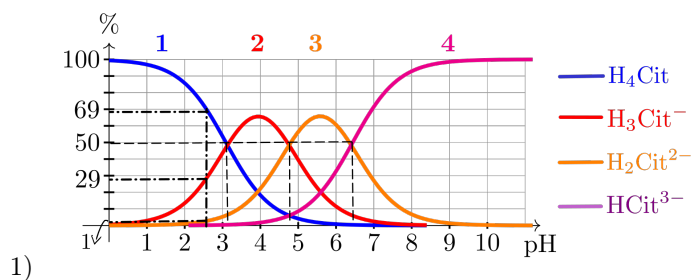
$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{c^\circ{}^2} = 10^{-14}$$

D'où pH = 12 et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> prédomine.

À retenir

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

## II Exploitation de courbes de distribution



1)

2)

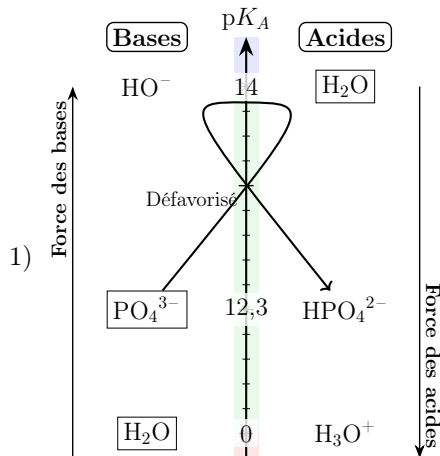
$$\text{p}K_{A,1} \approx 3 \quad ; \quad \text{p}K_{A,2} \approx 4,8 \quad ; \quad \text{p}K_{A,3} \approx 6,4$$

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  $\text{PO}_4^{3-}$  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,  $\text{PO}_4^{3-}$ , 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	$x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

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

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

### IV Iodure de plomb

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

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

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  $\xi_{\text{max}}$  :

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

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  $\varepsilon$  :

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

C'est bien vérifié ✓!

b –

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

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

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

2 Par définition,

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

3 Or,

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

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

b 1

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

2 Par définition,

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

3 Or,

$$c^{\circ 3} K_s = s(c + 2s)^2 = sc^2 + 4cs^2 + 4s^3$$

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.

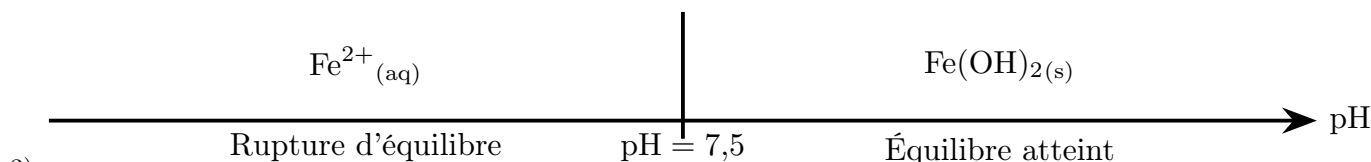
## V Domaine d'existence de l'hydroxyde de fer II

Équation		$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$+$	$2\text{HO}^{-}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
Initial	$\xi = 0$	$c_0V$		$c_iV$		0
Final	$\xi_f = \varepsilon \approx 0$	$c_0V - \varepsilon$		$c_iV - 2\varepsilon$		$\varepsilon$

$$K = \frac{c^{\circ 3}}{c_0 c_i^2} = \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow c_i = \sqrt{\frac{c^{\circ 3} K_s}{c_0}} \Rightarrow [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 3,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Leftrightarrow \text{pOH} = 6,5$$

2)

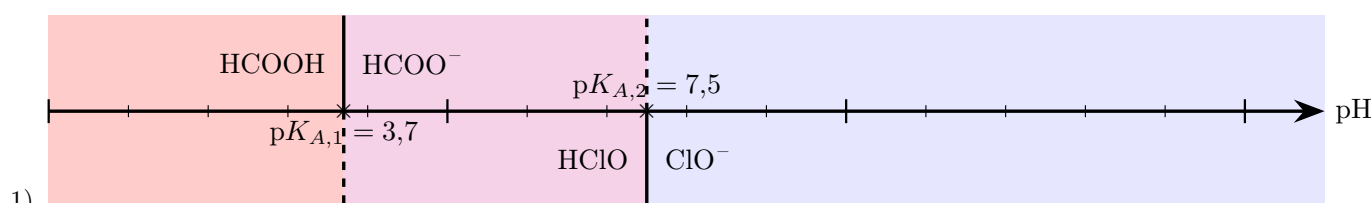
$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow \text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH} \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH}} \Rightarrow \text{pH} = 7,5$$



3)

Le solide existe si les concentrations en ions sont suffisamment importantes. Donc, s'il y a assez des  $\text{OH}^{-}$ , on aura  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  ; en l'occurrence, c'est pour  $\text{pH} = 7,5$  que le premier grain de solide apparaît.

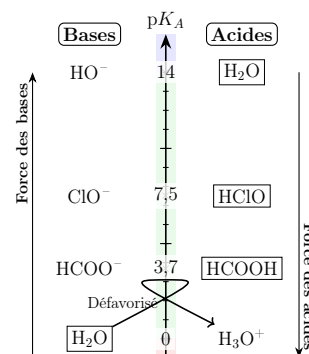
## VI Stabilité de solutions



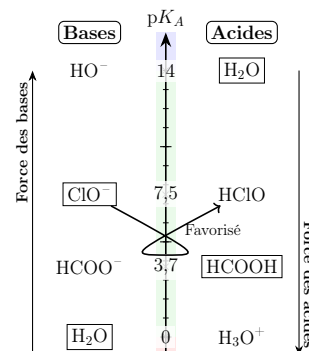
1)

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

a – Les deux acides ont des domaines joints, ils ne peuvent donc **pas** réagir totalement entre eux. S'il y a une réaction, ça sera avec l'eau comme base ; or, les deux acides sont faibles donc leurs réaction avec l'eau sont limitées. On peut s'en convaincre avec une échelle en  $pK_A$  : réaction prépondérante défavorisée, mélange stable.



b –  $\text{ClO}^-$  et  $\text{HCOOH}$  ont des domaines disjoints. Ils peuvent donc réagir quantitativement (i.e. totalement) ensemble, selon la valeur de  $K$ . Ici, on trouve  $K = 10^{|\Delta pK_A|}$  puisque réaction favorisée/domaines disjoints/ $\gamma$  direct, soit  $K = 10^{3,8} > 10^3$ . La réaction sera donc totale, et le **mélange n'est pas stable**.



## VII Titrage de l'acide acétique d'un vinaigre

1)

État initial :  $\left\{ \begin{array}{l} (\text{Na}^+_{\text{(aq)}} ; \text{HO}^-_{\text{(aq)}}) \\ V_{\text{versé}} = 0 \\ c = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \end{array} \right.$

Équivalence :  $\left\{ \begin{array}{l} (\text{Na}^+_{\text{(aq)}} ; \text{HO}^-_{\text{(aq)}}) \\ V_{\text{versé}} = V_{\text{equi}} \\ c = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \end{array} \right.$

Après l'équiv. :  $\left\{ \begin{array}{l} (\text{Na}^+_{\text{(aq)}} ; \text{HO}^-_{\text{(aq)}}) \\ V_{\text{versé}} > V_{\text{equi}} \\ c = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \end{array} \right.$

2)  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{(aq)}} + \text{HO}^-_{\text{(aq)}} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{(aq)}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}} \quad K$

$\Rightarrow K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} c^0}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \Leftrightarrow K = \frac{K_A}{K_e} \Rightarrow K = 10^{9,25} \gg 1 \text{ donc totale}$

3)

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{(aq)}} +$	$\text{HO}^-_{\text{(aq)}} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{(aq)}} +$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}}$
Initial	$\xi = 0$	$c_1 V_1$	0	0	excès
Interm.	$\xi$	$c_1 V_1 - \xi$	$cV - \xi$	$\xi$	excès
Équivalence	$\xi = \xi_{\text{equi}}$	$c_1 V_1 - \xi_{\text{equi}}$	$cV_{\text{equi}} - \xi_{\text{equi}}$	$\xi_{\text{equi}}$	excès

À l'équivalence, on a introduit  $n_{\text{HO}^-, \text{equi}} = cV_{\text{equi}} = 1,275 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'hydroxyde, et on a consommé en totalité les deux produits, soit ici

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{equi}} = n_{\text{HO}^-, \text{equi}} \Leftrightarrow c_1 = \frac{n_{\text{eq}}}{V_1} \Rightarrow c_1 = 6,375 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De plus,

$$c_0 = 20c_1 \Rightarrow c_0 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4) En supposant que le vinaigre a une densité de 1,

$$\boxed{m = Mn_1 = CV_1 M} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} CV_1 = 1,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

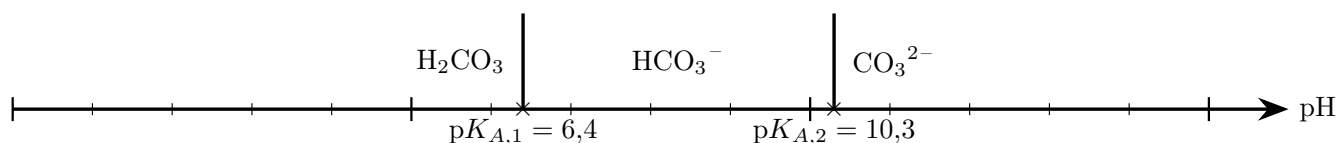
A.N. :  $m = 7,7 \text{ g} = 77\%$

5) On connaît le pH à l'équilibre, donc avec la relation d'HENDERSON :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

## VIII Hydroxyde d'étain

1)

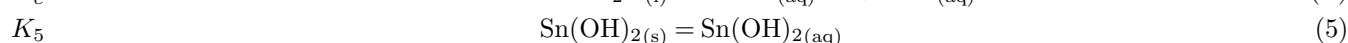
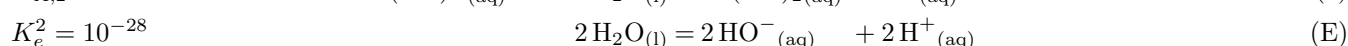
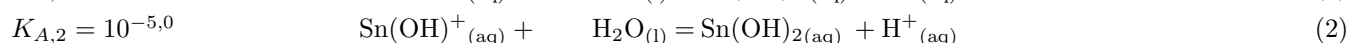
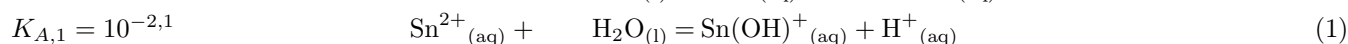
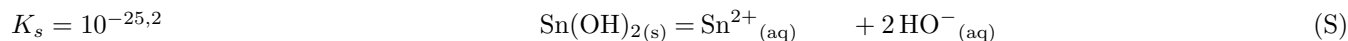


2) La réaction considérée s'écrit :

Équation		$\text{Sn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Sn}(\text{OH})_{2(aq)}$		(5)
Initial	$\xi = 0$	$n$	0	
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - \xi_{\text{eq}}$	$\xi_{\text{eq}}$	

On trouve donc  $s_2 = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V}$  et  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = s_2$  et  $K_5 = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_2]_{\text{eq}}}{c^\circ} = s_2$

On doit donc trouver la valeur de  $K_5$ . Pour cela, on écrit toutes les réactions intéressantes en faisant attention à la définition de  $K_s$  :



### Remarque

On peut écrire les équations avec des  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  de part et d'autre pour faire apparaître des  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  à la place des protons.

Ainsi,

$$(5) = (\text{S}) + (1) + (2) - (\text{E})$$

$$\Leftrightarrow K_5 = K_s \cdot K_{A,1} \cdot K_{A,2} / K_e^2$$

$$\Leftrightarrow \boxed{s_2 = 10^{-4,3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$



### Attention

La définition des  $K_s$  est celle de la solubilité !

3) Par conservation de la matière, la solubilité  $s$  n'est **pas uniquement** la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$  mais est plus élevée, puisque la réaction de dissolution forme ce composé mais celui-ci intervient dans les autres réactions : on aura donc

$$\boxed{s = [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} + [\text{Sn}(\text{OH})^2]_{\text{eq}} + [\text{Sn}(\text{OH})_2]_{\text{eq}} + [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]_{\text{eq}}}$$

Nous avons déjà calculé la solubilité propre  $s_2 = [\text{Sn}(\text{OH})_2]$  : on s'en sert de référence pour exprimer les concentrations des autres éléments à partir des définitions des constantes de réaction. En notant  $h = [\text{H}^+]_{\text{eq}}$  :

$$K_{A,1} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} h}{[\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_{A,2} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]_{\text{eq}} h}{[\text{Sn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_{A,3} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_3^-_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} h}{[\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]_{\text{eq}}}$$

$$\text{Soit } [\text{Sn}(\text{OH})^+]_{\text{eq}} = \frac{s_2 h}{K_{A,2}} \quad \text{et} \quad [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})^+]_{\text{eq}} h}{K_{A,1}} = \frac{s_2 h^2}{K_{A,1} K_{A,2}} \quad \text{et} \quad [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]_{\text{eq}} = s_2 \frac{K_{A,3}}{h}$$

$$\Rightarrow s = s_2 \left( \frac{h^2}{K_{A,1} K_{A,2}} + \frac{h}{K_{A,2}} + 1 + \frac{K_3}{h} \right)$$

On retrouve, selon le diagramme de prédominance en pH, une succession de segments de droite (arrondis aux frontières) : notamment, entre 6 et 8,5, quand  $\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  est majoritaire, on lit bien  $\log s = -4,3$ .

Pour  $\text{pH} > 10,5$ , le terme dominant est celui en  $1/h$ , soit

$$\log s = \log s_2 + \log K_{A,3} + \text{pH}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\log s = -\text{p}K_5 - \text{p}K_{A,3} + \text{pH}} = -13,8 + \text{pH}$$

D'où la pente de 1 en pH !

## IX Diacide fort

1) Un acide fort a une réaction totale avec l'eau :

Équation		$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightarrow$	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	$c_0$		excès		0		0
Final	$x_f = x_{\text{max}}$	0		excès		$c_0$		$2c_0$

Ainsi,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 2c_0 \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = -\log(2c_0/c^\circ)} \Rightarrow \text{pH} = 1,7$

2) Seule la première réaction  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  est totale, ce qui donne  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = [\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}]$ . On part de cet état pour la seconde :

Équation		$\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightarrow$	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	$c_0$		excès		0		$c_0$
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c_0 - x_{\text{eq}}$		excès		$x_{\text{eq}}$		$c_0 + x_{\text{eq}}$

On calcule avec  $K_A = 10^{-1,9}$  :

$$K_A = \frac{x_{\text{eq}}(c_0 + x_{\text{eq}})}{(c_0 - x_{\text{eq}})c^\circ} \Leftrightarrow x_{\text{eq}}^2 + x_{\text{eq}}(c_0 + c^\circ K_A) - c_0 c^\circ K_A = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = (c_0 + c^\circ K_A)^2 + 4K_A c_0 c^\circ$$

$$\Rightarrow x_{\text{eq},\pm} = \frac{-(c_0 + c^\circ K_A) \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$x_+ > 0 \Rightarrow$

$$x_{\text{eq}} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or,

$$\boxed{\text{pH} = -\log\left(\frac{c_0 + x_{\text{eq}}}{c^\circ}\right)} \Rightarrow \text{pH} = 1,8$$

Ce qui reste globalement acide fort.

## X Solubilités dans l'eau pure de différents précipités

1)

On trouve

$$c^\circ K_s = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \Leftrightarrow c^\circ K_s = s^2$$

$$\Leftrightarrow \boxed{s = c^\circ \sqrt{K_s}} \Rightarrow s = 3,98 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2)

On trouve

$$c^{\circ 3} K_s = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CN}^-]_{\text{eq}}^2 \Leftrightarrow c^{\circ 3} K_s = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$\Leftrightarrow s = c^{\circ} \left( \frac{K_s}{4} \right)^{1/3} \Rightarrow s = 3,97 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3)

On trouve

$$c^{\circ 5} K_s = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}^3 [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}^2 \Leftrightarrow c^{\circ 5} K_s = (3s)^3 (2s)^2 = 108s^5$$

$$\Leftrightarrow s = c^{\circ} \left( \frac{K_s}{108} \right)^{1/5} \Rightarrow s = 1,56 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

- 1) La couleur d'une substance est la couleur **complémentaire** de celle qu'elle absorbe le plus. pour HIn, la longueur d'onde du maximum d'absorption est associée au violet, donc une solution contenant uniquement HIn est jaune. Réciproquement, la longueur d'onde la plus absorbée par In<sup>-</sup> est rouge, si bien qu'une solution ne contenant que la forme basique apparaît bleue.
- 2) Dans la zone de virage, les deux formes acide et basique sont présentes en quantités macroscopiques et la couleur de la solution est donnée par les règles de la **synthèse soustractive** (chaque forme absorbe une partie du rayonnement) : elle apparaît verte.
- 3) L'absorbance d'une solution contenant  $N$  espèces colorées est donnée par

$$A = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n(\lambda) \ell c_n$$

avec  $\ell$  la longueur de la cuve de spectrophotométrie,  $\varepsilon_n(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $n$  à la longueur d'onde de travail  $\lambda$ , et  $c_n$  la concentration molaire de l'espèce en question. Cette loi est valable dans que les solutions sont **suffisamment diluées**.

- 4) Soit  $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$  les coefficient d'absorption molaire des formes acide et basique à la longueur d'onde  $\lambda_1$ , respectivement. Par définition,  $c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ .

◇ En milieu fortement acide, la forme acide est très majoritaire donc  $[\text{HIn}] \approx c$ , soit

$$A_1 = \varepsilon_a \ell c$$

◇ En milieu fortement basique, c'est cette fois la forme basique qui est très majoritaire, soit

$$A_2 = \varepsilon_b \ell c$$

◇ Pour le pH intermédiaire, les deux formes contribuent à l'absorbance, soit

$$A_S = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S$$

$$\Rightarrow A_1 - A_S = \varepsilon_a \ell (c - [\text{HIn}]_S) - \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell ([\text{In}^-]_S - c) \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} A_1 - A_S \\ A_S - A_2 \end{matrix}} \right\} c = [\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S$$

$$\Leftrightarrow A_1 - A_S = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{HIn}]_S$$

$$\Leftrightarrow \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \blacksquare$$

- 5) Comme le pH de la solution  $S$  est connu, le  $\text{p}K_A$  s'en déduit directement avec la relation de HENDERSON :

$$\text{pH}_S = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{p}K_A = \text{pH}_S - \log \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}} \Rightarrow \underline{\text{p}K_A = 7,2}$$

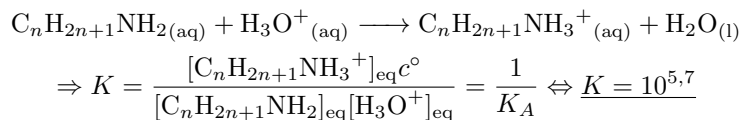
## XII Titrage d'une amine

- 1) La forme basique de l'amine est prédominante à pH élevé, alors que la forme basique prédomine à pH faible. Avec la relation de HENDERSON, on a

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_n H_{2n+1} NH_2}{C_n H_{2n+1} NH_3^+} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$$

quand les concentrations sont égales. On lit alors  $\text{p}K_A = 5,7$ .

- 2) Une réaction de titrage doit être quantitative. Or, ici la réaction s'écrit



Ce qui est bien quantitatif : elle peut *a priori* servir de titrage (il faudrait qu'on s'assure qu'elle soit rapide).

- 3) Initialement, seule la forme basique de l'amine est présente en solution : il est donc normal que le pH soit élevé. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique qui consomme de la base et forme de l'acide, donc le pH diminue, et après qu'un large excès d'acide chlorhydrique ait été versé, le pH est faible.

Il y a un saut dans la courbe  $\text{pH} = f(V)$  au **voisinage de l'équivalence**, puisqu'alors les espèces dominantes changent.

- 4) Le meilleur indicateur coloré pour repérer l'équivalence est celui dont la zone de virage est située le plus au milieu possible du saut de pH, car c'est lui qui donnera le changement de couleur le plus net : ici, c'est le **bleu de bromothymol**.

- 5) **Compte tenu de la stœchiométrie**

Lorsque l'équivalence est atteinte, la quantité de matière versée en  $H_3O^+$  est égale à la quantité de matière initiale en amine  $n_0$ , soit

$$c_A V_{eq} = n_0 = \frac{m}{M} \Leftrightarrow M = \frac{m}{c_A V_{eq}}$$

Or, la masse molaire d'une molécule se calcule en sommant les masses molaires de ses atomes constitutifs :

$$M = nM_C + (2n + 3)M_H + M_N = (M_C + 2M_H)n + 3M_H + M_N$$

$$\Rightarrow n = \frac{1}{M_C + 2M_H} \left( \frac{m}{c_A V_{eq}} - 3M_H - M_N \right) \Rightarrow \underline{n = 4}$$

Ainsi elle s'écrit

