

# TD TC5-TC6 - Réactions acido-basiques et de précipitation

## Capacités exigibles

- Détermination de l'état d'équilibre d'un système chimique : tout les exercices !
- Détermination de solubilités : exercice 4,8 et 10
- Prédiction du caractère saturé ou non saturée d'une solution : exercice 4
- Lecture et utilisation de diagrammes de prédominance ou d'existence : exercices 1,5,6 et 8
- Lecture et utilisation de courbes de distribution : exercice 2
- Lecture et utilisation de courbes de solubilité en fonction d'une variable : exercice 8
- Déterminer la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations de constantes d'équilibre connues : exercices 1 et 8.
- Exploiter la courbe  $\text{pH} = f(v)$  d'un titrage acido-basique : exercices 7 et 12.

## 1 Acide carbonique

On considère l'acide carbonique, un diacide ( $\text{pK}_1 = 6,4$  et  $\text{pK}_2 = 10,3$ ) dans l'eau.

1. Écrire les équilibres liant les espèces des couples  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
2. Exprimer les constantes d'acidités associées aux deux couples en fonction de concentrations à l'équilibre
3. Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.
4. Écrire la réaction entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?
5. Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  caractérisées par :

$$\text{pH}_{S_1} = 3$$

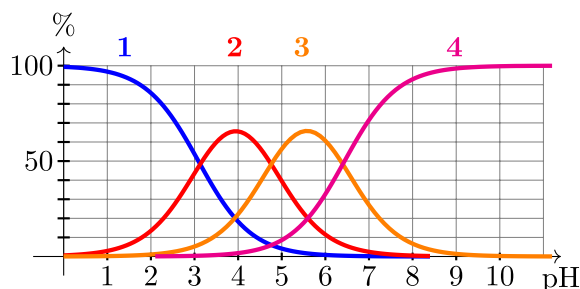
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{S_2} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_{S_3} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

## 2 Exploitation de courbes de distribution

L'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  est présent dans le jus de citron. C'est un tétra-acide noté  $\text{H}_4\text{Cit}$ , dont la quatrième acidité n'est pas observée dans l'eau. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces lorsque le pH varie.

1. Associer à chaque courbe l'espèce correspondante.
2. Déterminer par lecture graphique les  $\text{pK}_A$  des trois premières acidités.
3. Le pH mesuré d'un jus de citron est de 2,5. Donner sa composition.



## 3 État d'équilibre d'une base faible

L'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  est une base faible, elle est introduite en solution aqueuse à la de concentration initial  $c_0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

L'ion phosphate intervient dans le couple acide/base  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ , de  $\text{pK}_A$  égal à 12,3. On rappelle que  $\text{pK}_e = 14$

## 4 Iodure de Plomb $\text{PbI}_2$

1. a. Une solution contient initialement des ions  $\text{Pb}^{2+}$ , à la concentration  $C = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , et des ions iodure  $\text{I}^-$  de même concentration. Déterminer les concentrations en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{I}^-$  dans l'état final sachant que  $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8$ .  
b. Même question si  $C = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
2. a. Déterminer la solubilité de l'iodure de plomb dans l'eau pure.  
b. Même question dans une solution d'iodure de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{I}^-$ ) de concentration  $C = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

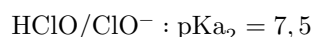
## 5 Domaine d'existence de l'hydroxyde de fer II

On considère l'hydroxyde de fer II  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  de  $\text{p}K_s = 15$ .

1. Quelle est la valeur de  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$  de début de précipitation (1 grain de solide apparaît seulement) de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  à partir d'une solution à  $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  ?
2. En déduire le pH de début de précipitation.
3. Indiquer sur un diagramme, avec le pH en abscisse, les domaines de prédominance des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et d'existence du solide.

## 6 Stabilité de solutions

On considère les couples acido-basiques suivants :



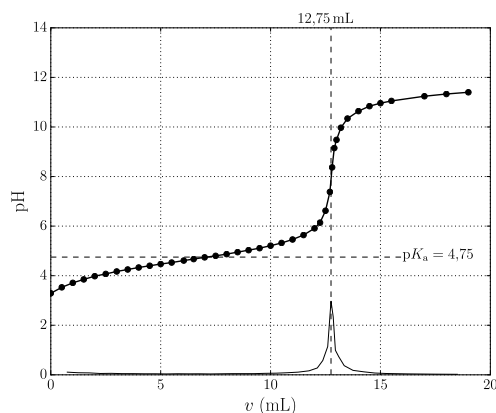
1. Tracer un diagramme de prédominance contenant les domaines des 4 espèces à considérer
2. Déterminer si les deux mélange suivants sont stables (aucune réaction quantitative n'a lieu)
  - a. 1 mole de  $\text{HCOOH}$  et 1 mole de  $\text{HClO}$ , dans 1 litre de solution
  - b. 1 mole de  $\text{ClO}^-$  et 1 mole de  $\text{HCOOH}$ , dans 1 litre de solution

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

Le vinaigre est obtenu par fermentation acétique soit d'une solution aqueuse d'éthanol (vinaigre d'alcool), soit d'un vin (vinaigre de vin). La fermentation acétique est effectuée par des bactéries, qui oxydent l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  en acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , appelé aussi acide acétique.

La base conjuguée de l'acide éthanóïque est l'ion éthanóate  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ . Le  $\text{p}K_a$  de ce couple est  $\text{p}K_a = 4,75$ . On donne le produit ionique de l'eau  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$ . On étudie un vinaigre d'alcool du commerce, dont le pH vaut  $\text{pH} = 2,6$ . Afin de doser l'acidité de ce vinaigre, on prépare tout d'abord une solution aqueuse contenant 10,0 mL du vinaigre pour 200,0 mL.

Un volume  $v_1 = 20,0 \text{ mL}$  de cette solution diluée est placé dans un bécher dans lequel on place deux électrodes pour la mesure du pH. De l'eau est ajoutée pour obtenir l'immersion des électrodes. Une solution aqueuse de soude  $\text{NaOH}$  de concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  est placée dans une burette. Le dosage consiste à verser progressivement cette solution dans le bécher, tout en suivant l'évolution du pH. La figure ci-contre montre le pH en fonction du volume  $v$  de solution de  $\text{NaOH}$  versé.

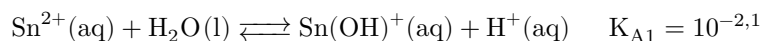
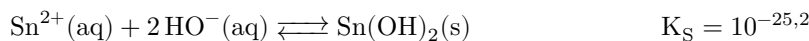


L'équivalence est repérée par le saut de pH, qui se produit pour un volume versé  $v_{\text{eq}} = 12,75 \text{ mL}$  (volume pour lequel la dérivée de pH en fonction de  $v$  est maximale).

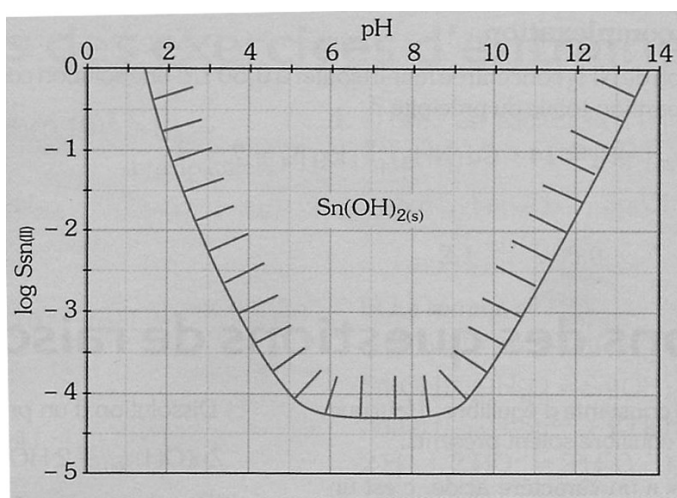
1. Écrire la réaction de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  avec  $\text{OH}^-$ . Calculer sa constante d'équilibre.
2. Calculer le nombre de moles d'acide éthanóïque dans la solution diluée dosée, puis la concentration en acide éthanóïque dans le vinaigre (non dilué).
3. Calculer la masse d'acide éthanóïque pour 100 g de vinaigre. On donne les masses molaires :  $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .
4. Calculer les concentrations de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  dans le vinaigre.

## 8 Hydroxyde d'étain

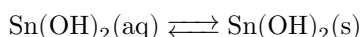
La solubilité  $S$  de l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$  varie avec le pH en raison des équilibres suivants :



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



- a) Indiquer sur une échelle de pH les domaines de prédominances des différentes formes solubles de l'étain considérées ici.
- b) Déterminer la solubilité de l'hydroxyde d'étain en ne considérant que l'équilibre :



de constante d'équilibre  $K_0$ .

- c) Exprimer la solubilité  $S$  de l'hydroxyde d'étain pour tout pH en considérant cette fois tout les équilibres. Retrouver la pente de la courbe pour  $\text{pH} > 10,5$ .

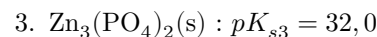
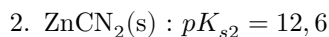
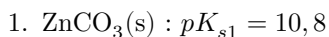
## 9 Diacide fort

On considère une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de concentration  $C_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. En considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort, calculer le pH de la solution.
2. En réalité, la première acidité de l'acide sulfurique est forte et la seconde a un  $\text{pK}_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$ . Déterminer le pH en tenant compte de cette modification.

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

Déterminer la solubilité dans l'eau pure  $s$  de chacun des composés ci-dessous, en supposant que les ions formés lors de la dissociation des solides ne réagissent pas avec l'eau et que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  apparaît dans chaque dissolution.



## 11 Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré

À partir du spectre d'absorption de la forme acide notée  $\text{HIn}$  du bleu de bromothymol (BBT), on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption  $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ . On détermine de même la longueur d'onde  $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$  correspondant au maximum d'absorption de la forme basique  $\text{In}^-$ .

1. Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement  $\text{HIn}$ ? d'une solution contenant uniquement  $\text{In}^-$ ?
2. Quelle est la couleur d'une solution de BBT dans sa zone de virage?
3. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi?

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde  $\lambda_1$  de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale  $c$  :

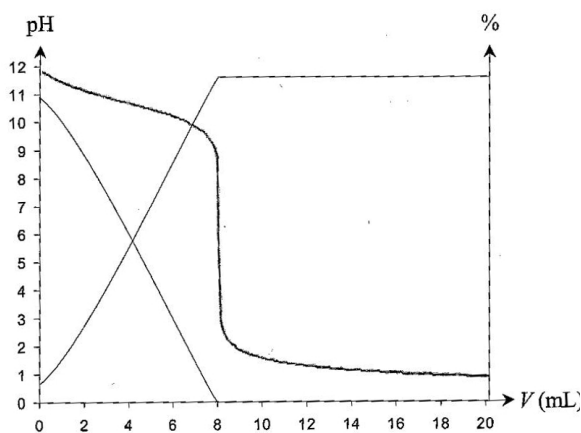
- en milieu fortement acide on mesure  $A_1 = 0,196$  ;
- en milieu fortement basique on mesure  $A_2 = 0,076$  ;
- pour une solution  $S$  à  $\text{pH} = 7,1$  on mesure  $A_S = 0,140$ .

4. Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution  $S$  peut s'écrire :

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

5. En déduire la valeur du  $\text{pK}$  a du couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$ .

## 12 Titrage d'une amine



On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ . Pour cela, on dissout une masse  $m = 0,146 \text{ g}$  dans  $100 \text{ mL}$  d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration molaire  $c_A = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On donne ci-contre la courbe de titrage  $\text{pH} = f(V)$  à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  en solution en fonction du volume  $V$  de la solution titrante versée.

Données :

- ▷ Masses molaires :  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- ▷ Zones de virage d'indicateurs colorés : phénolphthaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6 ; vert malachite 0,2 à 1,8.

- 1 - Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  et déterminer le  $\text{pK}_a$  du couple.
- 2 - Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
- 3 - Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.
- 4 - Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.
- 5 - Déterminer la formule de l'amine.