

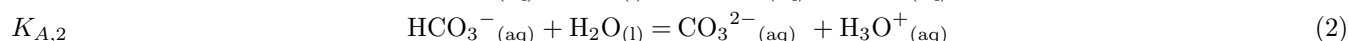
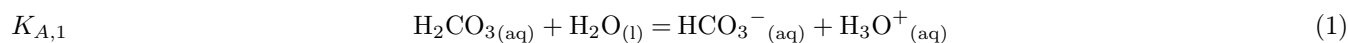
Correction du TD

I Acide carbonique

On considère l'acide carbonique, un diacide ($pK_1 = 6,4$ et $pK_2 = 10,3$) dans l'eau.

- 1) Écrire les équilibres liant les espèces des couples H_2CO_3/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-}

Réponse



- 2) Exprimer les constantes d'acidité associées aux deux couples en fonction de concentrations à l'équilibre.

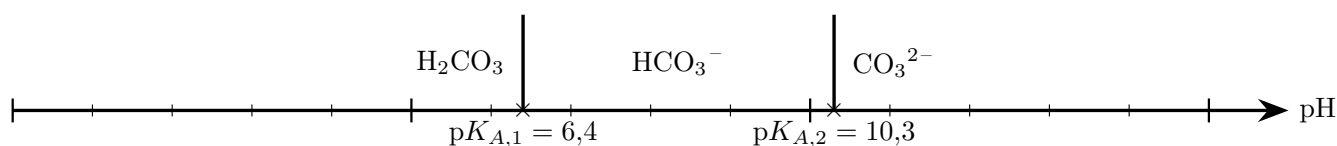
Réponse

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HCO_3^-]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq}c^o} \quad \text{et} \quad K_1 = \frac{[H_3O^+]_{eq}[CO_3^{2-}]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq}c^o}$$



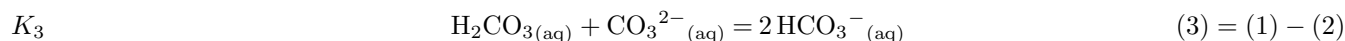
- 3) Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.

Réponse



- 4) Écrire la réaction entre H_2CO_3 et CO_3^{2-} . Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?

Réponse



$$\Rightarrow K_3 = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} \Leftrightarrow K_3 = 10^{3,9}$$



- 5) Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions S_1 , S_2 et S_3 caractérisées par :

a) $pH_{S_1} = 3$

b) $[H_3O^+]_{S_2} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

Réponse

a) Si $pH = 3$, H_2CO_3 prédomine ;

b) Si $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors $pH = 8$ et HCO_3^- prédomine ;

c) Si $[HO^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puisque d'après le produit ionique de l'eau on a

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c^o{}^2} = 10^{-14}$$

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

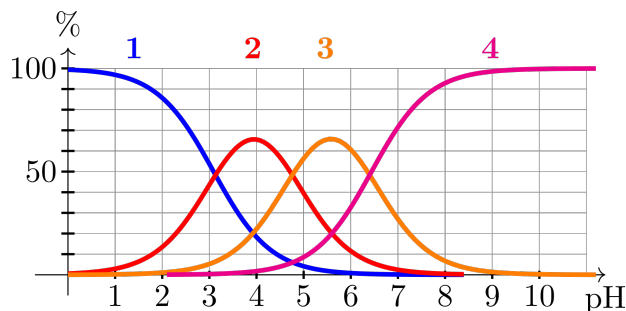


À retenir

$$pH + pOH = 14$$

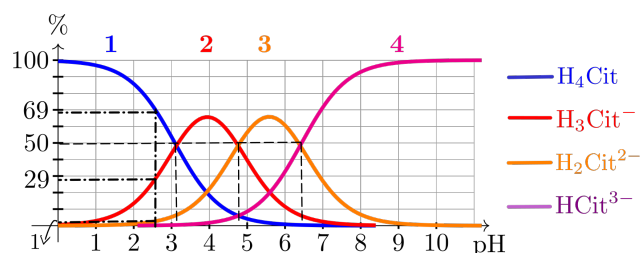
II Exploitation de courbes de distribution

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 H_4Cit , dont la 4^e acidité n'est pas observée dans l'eau. Les courbes représentées représentent le pourcentage de chacune des espèces lorsque le pH varie.



- 1) Associer à chaque courbe l'espèce correspondante.

Réponse



- 2) Déterminer par lecture graphique les $\text{p}K_A$ des trois premières acidités.

Réponse

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

- 3) Le pH mesuré d'un jus de citron est de 2,5. Donner sa composition en terme de pourcentage de chaque espèce.

Réponse

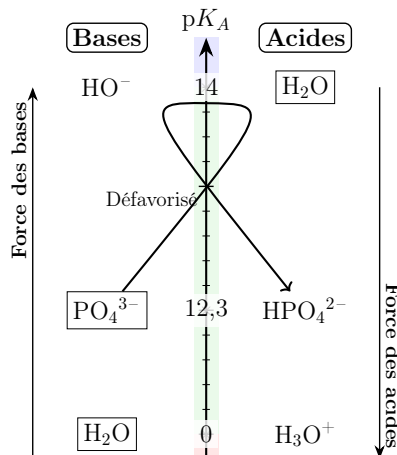
$$\alpha(\text{H}_4\text{Cit}) \approx 69\% \quad ; \quad \alpha(\text{H}_3\text{Cit}^-) \approx 29\% \quad ; \quad \alpha(\text{H}_2\text{Cit}^{2-}) \approx 2\%$$

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 $c_0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1) Déterminer la composition du système à l'équilibre, ainsi que le pH.

Réponse



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

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

IV Iodure de plomb

- 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 $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8$.

a – Déterminer les concentrations en ions Pb^{2+} et I^- dans l'état final.

Réponse

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}

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

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 :

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

C'est bien vérifié ✓!

b – Même question si $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Réponse

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

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

- 2) a – Déterminer la solubilité de l'iodure de plomb dans de l'eau pure.

Réponse

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

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

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



b – Même question dans une solution d'iodure de sodium (Na^+, I^-) de concentration $c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réponse

1

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

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

- 1) Quelle est la valeur de $\text{pOH} = -\log \frac{[\text{HO}^-]}{c^{\circ}}$ de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à partir d'une solution en ions Fe^{2+} à la concentration $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Réponse

Équation		$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$+$	$2\text{HO}^-_{(aq)}$	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
Initial	$\xi = 0$	$c_0 V$		$c_i V$		0
Final	$\xi_f = \varepsilon \approx 0$	$c_0 V - \varepsilon$		$c_i V - 2\varepsilon$		ε

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



- 2) En déduire le pH de début de précipitation.

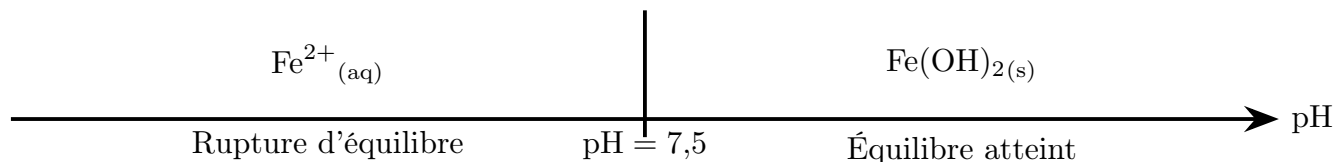
Réponse

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



- 3) Indiquer sur un diagramme, avec le pH en abscisse, les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et d'existence du solide.

Réponse



Le solide existe si les concentrations en ions sont suffisamment importantes. Donc, s'il y a assez des 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.

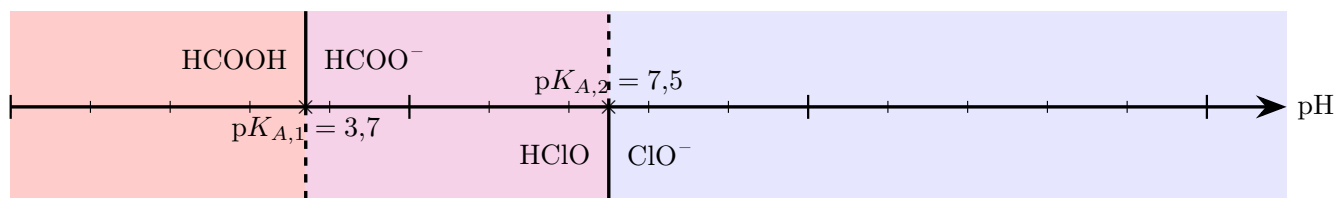
VI Stabilité de solutions

On considère les couples acido-basiques suivants :

$$\text{p}K_{A,1} (\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,7 \quad \text{p}K_{A,2} (\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$$

- 1) Tracer un diagramme de prédominance contenant les domaines des 4 espèces à considérer.

Réponse

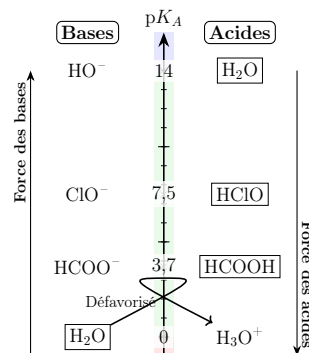


- 2) Déterminer si deux mélanges suivants sont stables (aucune réaction quantitative n'a lieu) :

a - $n_{\text{HCOOH},0} = 1 \text{ mol}$ et $n_{\text{HClO},0} = 1 \text{ mol}$ dans $V = 1 \text{ L}$

Réponse

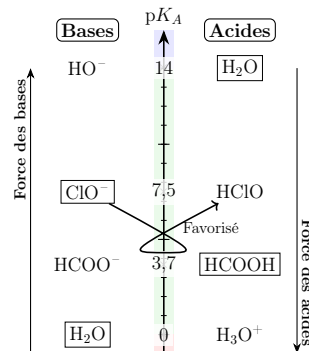
Les deux acides ont des domaines joints, ils ne peuvent donc **pas** réagir totalement entre eux. S'il y a une réaction, ça sera avec l'eau comme base ; or, les deux acides sont faibles donc leurs réaction avec l'eau sont limitées. On peut s'en convaincre avec une échelle en $\text{p}K_A$: réaction prépondérante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



b - $n_{\text{ClO}^-,0} = 1 \text{ mol}$ et $n_{\text{HCOOH},0} = 1 \text{ mol}$ dans $V = 1 \text{ L}$

Réponse

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



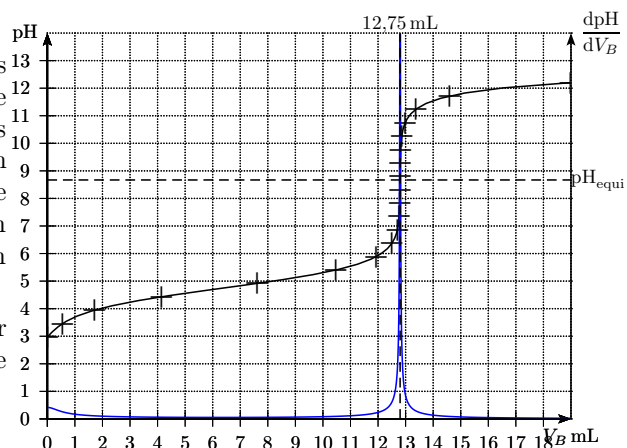
VII Titrage de l'acide acétique d'un vinaigre

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 est effectuée par des bactéries, qui oxydent l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, aussi appelé acide acétique.

La base conjuguée de l'acide éthanoïque est l'ion éthanoate CH_3CO_2^- , de $\text{p}K_A = 4,75$. On étudie un vinaigre d'alcool du commerce, dont le pH vaut 2,6. Afin de doser l'acidité de ce vinaigre, on prépare tout d'abord une solution aqueuse contenant 10,0 mL du vinaigre dans 200,0 mL d'eau.

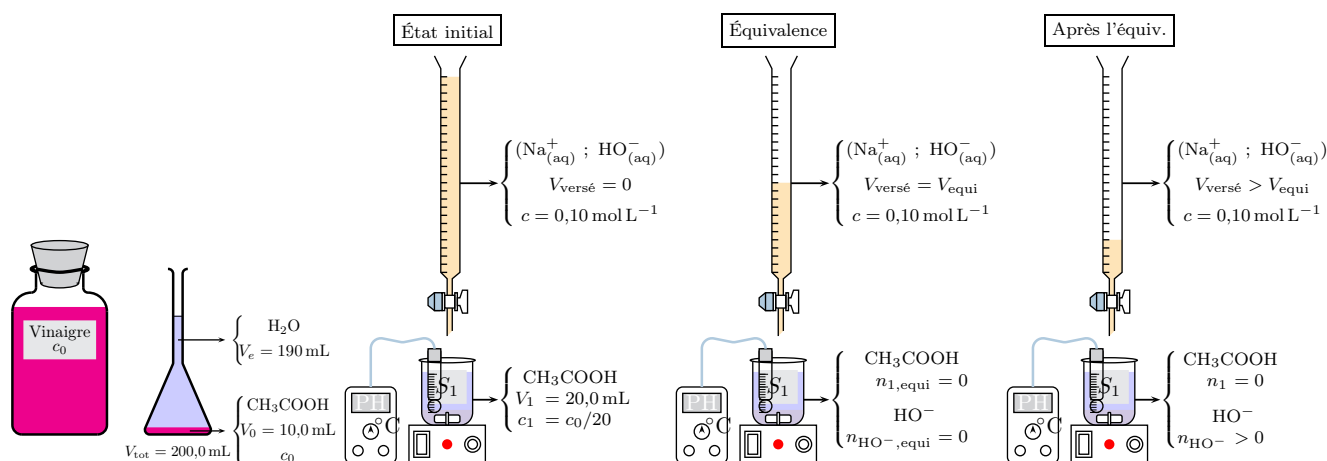
Un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution diluée est placée dans un bécher, dans lequel on place deux électrodes pour la mesure du pH. De l'eau est ajoutée pour obtenir l'immersion dans les électrodes. Une solution aqueuse de soude NaOH de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 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 du pH en fonction de V est maximale).



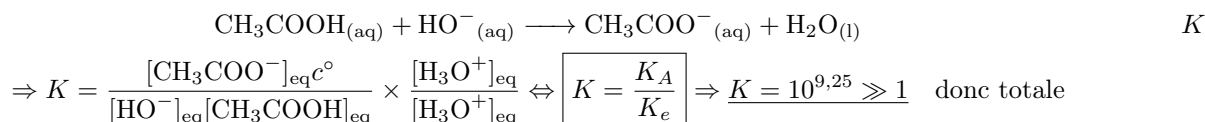
- 1) Faire des schémas des différentes étapes en notant les quantités et concentrations importantes.

Réponse



- 2) Écrire la réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec HO^- . Calculer sa constante d'équilibre et commenter.

Réponse



- 3) Calculer le nombre de moles d'acide éthanoïque dans la solution diluée dosée, puis la concentration en acide éthanoïque dans le vinaigre non dilué.

Réponse

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.	ξ	$c_1 V_1 - \xi$	$cV - \xi$	ξ	excès
Équivalence	$\xi = \xi_{\text{eq}}$	$c_1 V_1 - \xi_{\text{eq}}$	$cV_{\text{eq}} - \xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	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) Calculer la masse d'acide éthanóique pour 100 g de vinaigre. On donne les masses molaires :

$$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réponse

En supposant que le vinaigre a une densité de 1,

$$m = Mn_1 = CV_1M \quad \text{avec} \quad \begin{cases} CV_1 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

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



- 5) Calculer les concentrations de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de CH_3CO_2^- dans le vinaigre.

Réponse

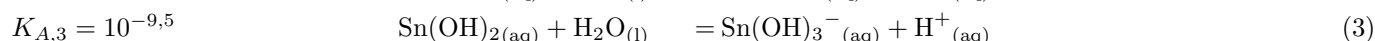
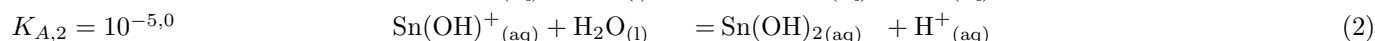
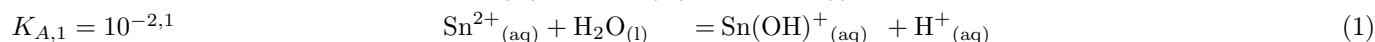
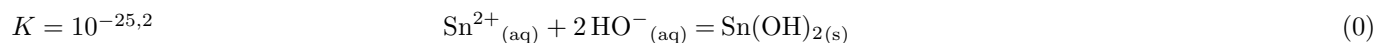
On connaît le pH à l'équilibre, donc avec la relation d'HENDERSON :

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

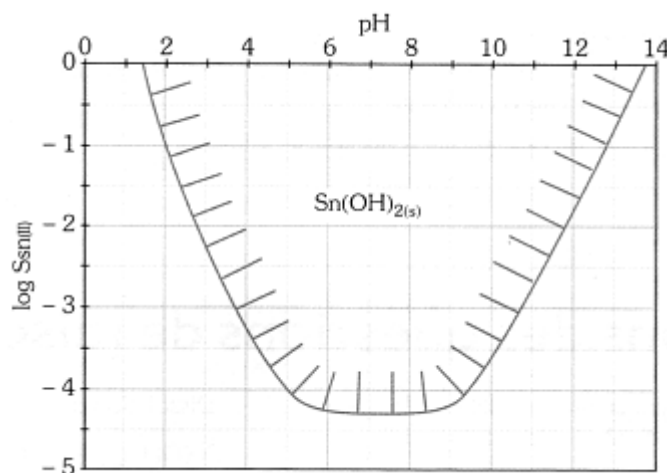


VIII Hydroxyde d'étain

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

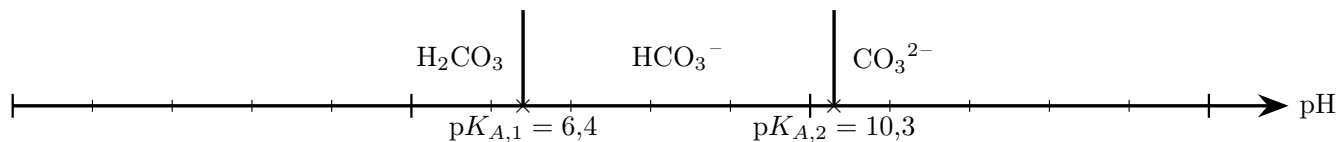


On donne le graphe $\log s = f(\text{pH})$ ci-dessous :

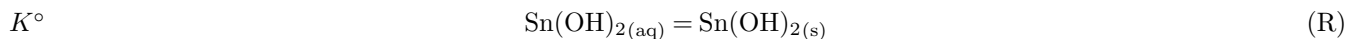


- 1) Indiquer sur une échelle de pH les domaines de prédominance des différentes formes solubles de l'étain considérées ici.

Réponse



- 2) Déterminer la solubilité de l'étain en ne considérant que l'équilibre :



Réponse

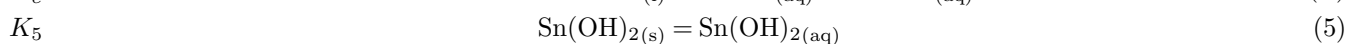
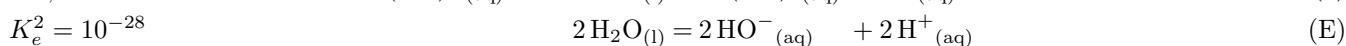
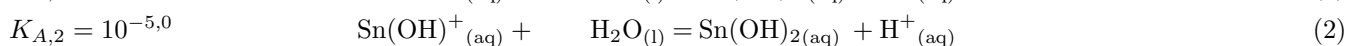
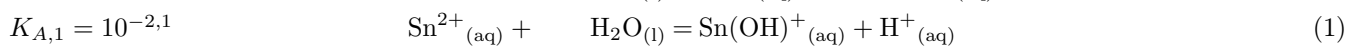
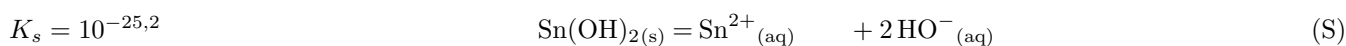
La réaction considérée s'écrit :

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

(5)

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

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 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ de part et d'autre pour faire apparaître des $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$ 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) Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde d'étain pour tout pH, en considérant cette fois tous les équilibres. Retrouver alors la pente de la courbe pour $\text{pH} > 10,5$.

Réponse

Par conservation de la matière, la solubilité s n'est **pas uniquement** la concentration en 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

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

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

$$K_{A,1} = \frac{[\text{Sn(OH)}^+]_{\text{eq}} h}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_{A,2} = \frac{[\text{Sn(OH)}_2]_{\text{eq}} h}{[\text{Sn(OH)}^+]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_{A,3} = \frac{[\text{Sn(OH)}_3^-]_{\text{eq}} h}{[\text{Sn(OH)}_2]_{\text{eq}}}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \log s &= \log s_2 + \log K_{A,3} + \text{pH} \\ \Leftrightarrow \log s &= -\text{p}K_5 - \text{p}K_{A,3} + \text{pH} = -13,8 + \text{pH} \end{aligned}$$

D'où la pente de 1 en pH!



IX Diacide fort

On considère une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $c_0 = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1) En considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort, calculer le pH de la solution.

Réponse

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,

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



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

Réponse

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_{eq}		$c_0 + x_{\text{eq}}$

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

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{x_{\text{eq}}(c_0 + x_{\text{eq}})}{(c_0 - x_{\text{eq}})c^\circ} \Leftrightarrow x_{\text{eq}}^2 + x_{\text{eq}}(c_0 + c^\circ K_A) - c_0 c^\circ K_A = 0 \\ &\Rightarrow \Delta = (c_0 + c^\circ K_A)^2 + 4K_A c_0 c^\circ \end{aligned}$$

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

$x_+ > 0 \Rightarrow$

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

Or,

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

Ce qui reste globalement acide fort.



X 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 Zn^{2+} apparaît dans chaque dissolution.

- 1) $\text{ZnCO}_{3(s)}$ de $\text{p}K_{s,1} = 10,8$.

Réponse

On trouve

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

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



- 2) $\text{ZnCN}_{2(s)}$ de $\text{p}K_{s,2} = 12,6$.

Réponse

On trouve

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

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



- 3) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ de $\text{p}K_{s,3} = 32,0$.

Réponse

On trouve

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

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



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

À partir du spectre d'absorption de la forme acide notée 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 du maximum d'absorption de la forme basique In^{-} $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$.

- 1) Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement HIn ? uniquement In^{-} ?

Réponse

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^{-} est rouge, si bien qu'une solution ne contenant que la forme basique apparaît bleue.



- 2) Quelle est la couleur d'une solution de BBT dans sa zone de virage ?

Réponse

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) Rappeler la loi de BEER-LAMBERT en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?

Réponse

L'absorbance d'une solution contenant N espèces colorées est donnée par

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

avec ℓ 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 λ , et c_n la concentration molaire de l'espèce en question. Cette loi est valable dans que les solutions sont **suffisamment diluées**.



On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_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 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

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

Réponse

Soit ε_a et ε_b les coefficient d'absorption molaire des formes acide et basique à la longueur d'onde λ_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

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



5) En déduire la valeur de $\text{p}K_A(\text{HIn}/\text{In}^-)$.

Réponse

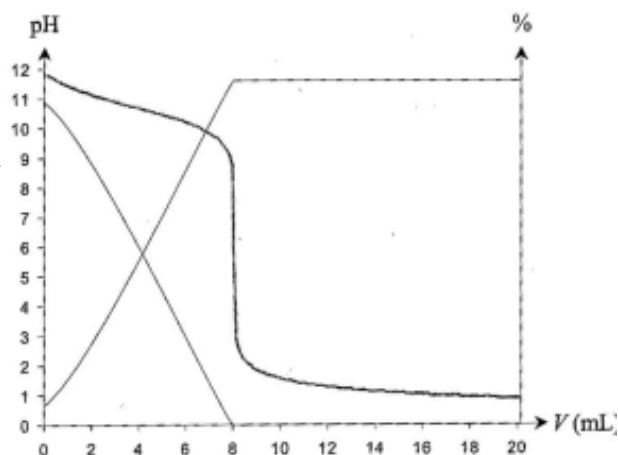
Comme le pH de la solution S est connu, le $\text{p}K_A$ s'en déduit directement avec la relation de HENDERSON :

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



XII Titrage d'une amine

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 $m = 0,146$ 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 $\text{pH} = f(V)$, 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 solution titrante versée.





Données

- ◇ $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◇ Zones de virage d'indicateurs colorés :
 - ▷ Phénolphthaléine 8,2 ; 10,0
 - ▷ BBT 6,0 ; 7,6
 - ▷ Vert malachite 0,2 ; 1,8

- 1) Attribuer les courbes de pourcentages 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 $\text{p}K_A$ du couple.

Réponse

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

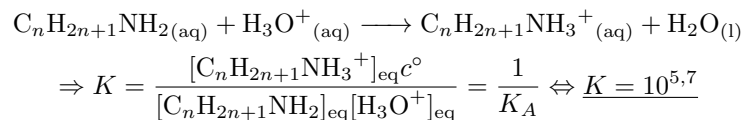
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2]}{[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$$

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

- 2) Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.

Réponse

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) Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.

Réponse

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) Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.

Réponse

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) Déterminer la formule de l'amine.

Réponse

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

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

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

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

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

Ainsi elle s'écrit

