

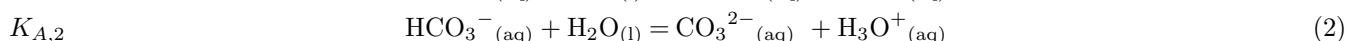
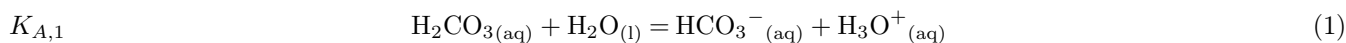
Correction du TD

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.

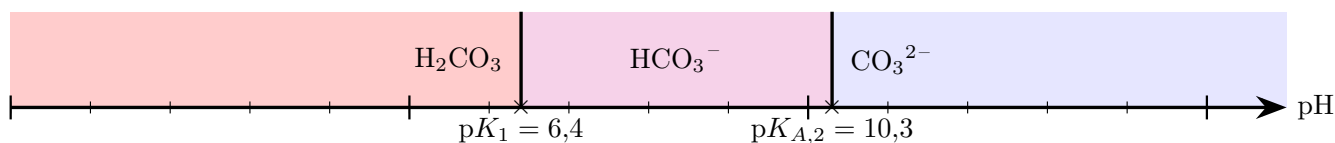
Réponse

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



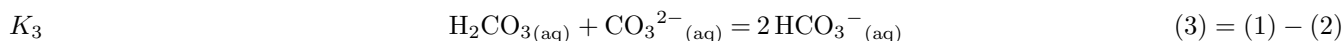
- 3) Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.

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

1) Si $pH = 3$, H_2CO_3 prédomine ;

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

3) 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.

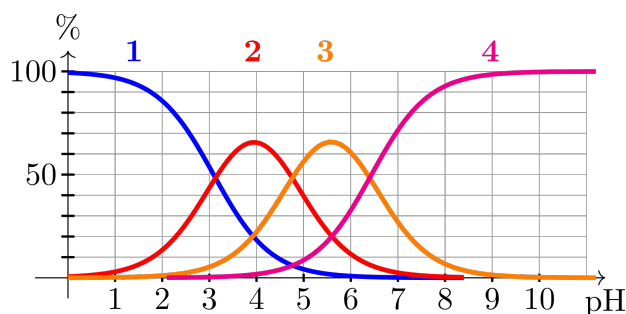


À retenir

$$pH + pOH = 14$$

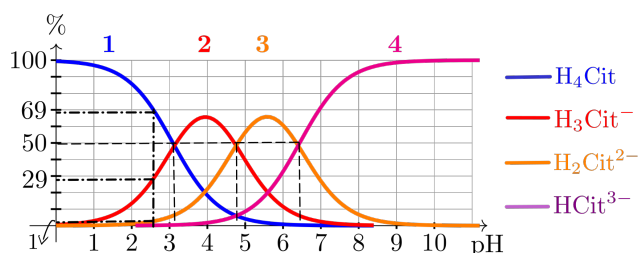
II Exploitation de courbes de distribution

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

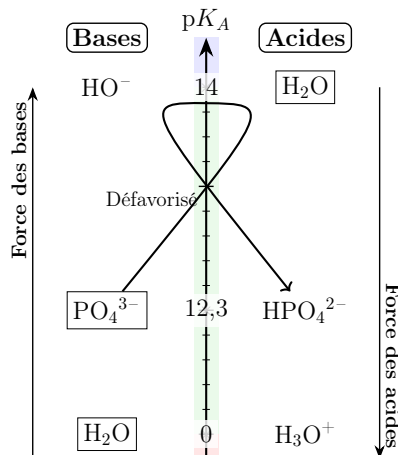
$$\alpha(\text{H}_4\text{Cit}) \approx 69\% \quad ; \quad \alpha(\text{H}_3\text{Cit}^-) \approx 29\% \quad ; \quad \alpha(\text{H}_2\text{Cit}^{2-}) \approx 2\%$$

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 :

$$K = \frac{c^3}{\varepsilon^2} \Leftrightarrow \varepsilon = \frac{2}{Kc} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll \frac{c}{2}$$

C'est bien vérifié ✓!

b – 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) c – 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,

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

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



d – 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 $\xi = 0$	$n \quad 0 \quad cV$
	Final $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - \xi_{\text{eq}} \quad \xi_{\text{eq}} \quad cV + 2\xi_{\text{eq}}$

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

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

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 $\text{p}K_s = 15$.

- 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

On a



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

Réponse

solu



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

Réponse

solu



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

solu



2) Déterminer les 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 _____

solu

_____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____

solu

_____ ◇ _____

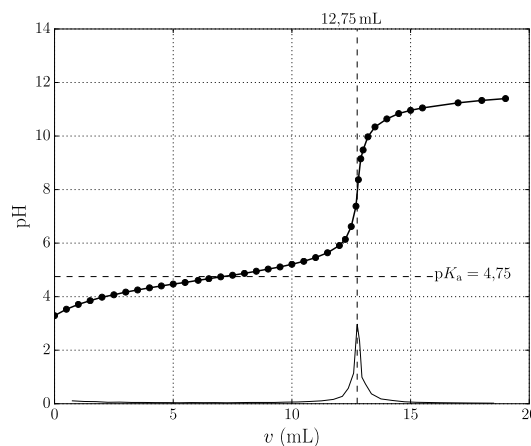
VII Titrage de l'acide acétique d'un vinaigre

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 _____

solu

_____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____

solu

_____ ◇ _____

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 _____

solu

_____ ◇ _____

4) Calculer la masse d'acide éthanoïque pour 100 g de vinaigre. On donne les masses molaires :

$$M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

_____ Réponse _____

solu

_____ ◇ _____

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

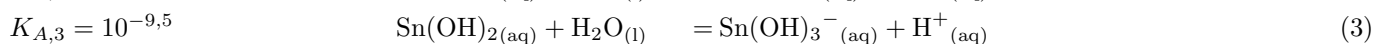
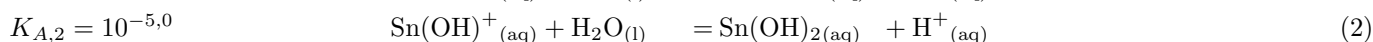
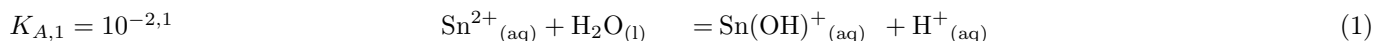
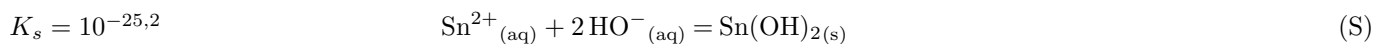
_____ Réponse _____

solu

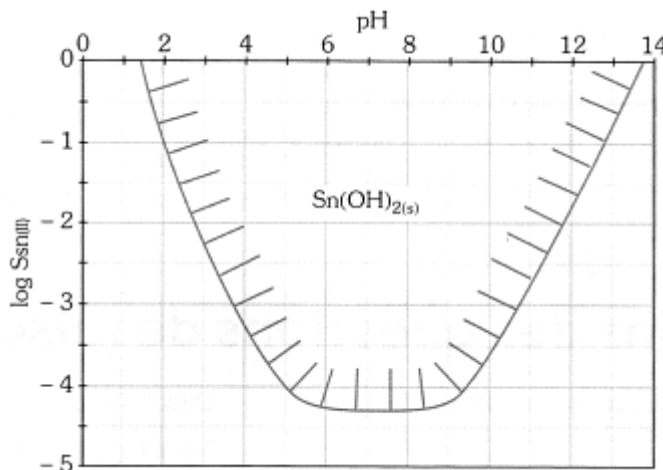
_____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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



_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

- 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 _____
 solu _____ ◇ _____

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 _____
 solu _____ ◇ _____

- 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 _____
 solu _____ ◇ _____

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 _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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 _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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 $\text{pH} = 7,1$, 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

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

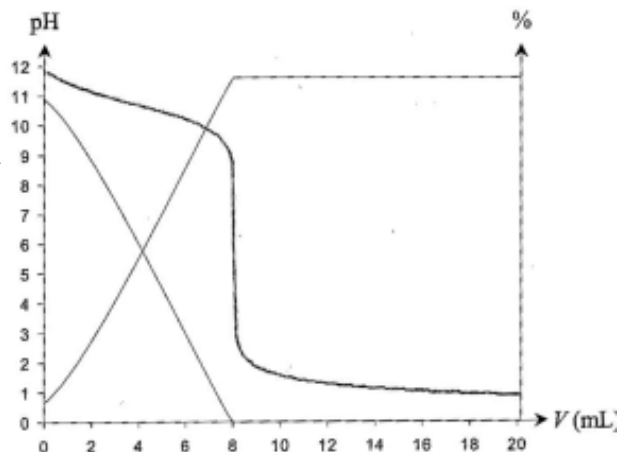
_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

XII Titrage 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 $m = 0,146\text{ g}$ 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 :
 - ▷ 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 $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ et déterminer le pK_A du couple.

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

- 5) Déterminer la formule de l'amine.

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____