

Sujet 1 – corrigé

I Calcul de solubilités

On considère les deux solides ioniques $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{CaF}_{2(s)}$.

1. Écrire la réaction de dissolution pour chaque cristal ionique. Nommer toutes les espèces intervenant dans les équations bilan.

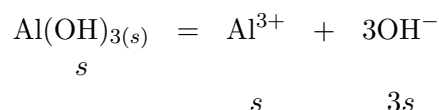
Réponse :

Hydroxyde d'aluminium (composé de l'ion aluminium(III) et de l'ion hydroxyde) $\text{Al}(\text{OH})_3(s) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$

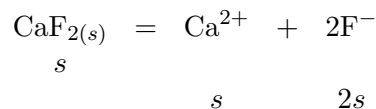
Fluorure de calcium (composé de l'ion calcium(II) et de l'ion fluorure) $\text{CaF}_2(s) = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$

2. Pour chaque composé, faire un tableau d'avancement et exprimer la solubilité en fonction du produit de solubilité. Faire l'application numérique. Lequel des deux solides est le plus soluble dans l'eau ? Commenter.

Réponse :



D'après la loi d'action de masse $Ks = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$, soit $s = 7,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



D'après la loi d'action de masse $Ks = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$, soit $s = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le fluorure de calcium est plus soluble l'hydroxyde d'aluminium(III).

Données numériques : les produits de solubilité sont $Ks(\text{Al}(\text{OH})_3) = Ks_1 = 9 \cdot 10^{-16}$ et $Ks(\text{CaF}_2) = Ks_2 = 4,0 \cdot 10^{-14}$.

II Détermination de l'état final

On appelle Ka_1 la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et Ka_2 la constante du couple formé par l'ion ammonium et l'ammoniac. Le produit ionique de l'eau est noté Ke .

1. Soit K_1 la constante de la réaction $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Exprimer la constante K_1 en fonction des concentrations à l'équilibre. En déduire l'expression de K_1 en fonction des constantes définies dans le préambule. Faire l'application numérique. Préciser si la réaction est quantitative.

Réponse :

loi d'action de masse : $K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]}$

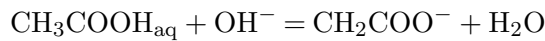
$$K_1 = Ka_1/Ke = 10^9$$

$K_1 \geq 10^4$, la réaction est quantitative

2. On forme la solution S_1 avec 3 mmol de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$), 2 mmol de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, on complète avec de l'eau distillée pour obtenir 0,1 L de solution. Placer les couples pertinents sur un axe gradué en pK_a . Entourer les espèces présentes initialement. En déduire la réaction prépondérante, faire un tableau d'avancement volumique puis calculer les concentrations de OH^- , de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ et CH_3COO^- à l'équilibre.

Réponse :

réaction prépondérante : entre l'acide le plus fort et la base la plus forte

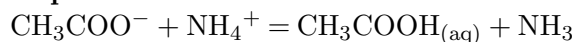


Réaction quasi-totale

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Équilibrer la réaction de CH_3COO^- sur l'ion ammonium (le coefficient stoechiométrique de CH_3COO^- sera pris égal à un). On note K_2 la constante d'équilibre de cette réaction. Sans aucun calcul, préciser si la constante K_2 est-elle supérieure ou inférieure à un. Justifier. Exprimer K_2 en fonction des constantes définies dans le préambule. Faire l'application numérique. Préciser si la réaction est quasi-totale, quasi-nulle ou équilibrée.

Réponse :



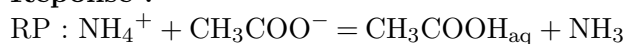
domaine de prédominance des réactifs non disjoints $K_2 < 1$ (0 sans justification)

$$K_2 = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4}$$

$K_2 \leq 10^{-4}$, la réaction est quasi-nulle

4. On forme la solution S_2 avec 4 mmol de ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$), 1 mmol de chlorure d'ammonium, on complète avec de l'eau distillée pour obtenir 0,1 L de solution. Placer les couples sur un axe gradué en pK_a . En déduire la réaction prépondérante, faire un tableau d'avancement volumique puis calculer les concentrations de CH_3COO^- , de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, de l'ammoniac et de l'ion ammonium à l'équilibre.

Réponse :



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{NH}_4^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Données : $pK_{a1} = 5$, $pK_{a2} = 9$ et $pK_e = 14$.

Sujet 2 – corrigé

I Formation du sulfate d'argent ?

1. On mélange une solution de 2 mL de nitrate d'argent $\text{AgNO}_3(\text{s})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une solution de 2 mL de sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suppose que le nitrate d'argent et le sulfate de sodium sont totalement dissous. Préciser les concentrations initiales dans la solution ainsi obtenue. Observe-t-on l'apparition d'un précipité de sulfate d'argent ?

Donnée numérique : $K_s(\text{Ag}_2(\text{SO}_4)(\text{s})) = K_s = 2 \times 10^{-5}$.

Réponse :

Après dilution et avant l'éventuelle réaction de précipitation, les concentrations sont

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_0 &= 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{NO}_3^-]_0 &= 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Na}^+]_0 &= 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{attention au coefficient stoechiométrique}) \\ [\text{SO}_4^{2-}]_0 &= 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On considère la réaction $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, de constante K_s . Le quotient initial de la réaction est

$$Q_0 = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,05^2 \cdot 0,005 = 1,25 \cdot 10^{-5} < K_s$$

Si le solide était initialement présent, la réaction se ferait dans le sens direct. Or ce n'est pas le cas, donc il n'y a pas d'évolution. Il n'y a pas de précipité de Ag_2SO_4 dans l'état final.

Les ions sodium et nitrate sont implicitement spectateurs.

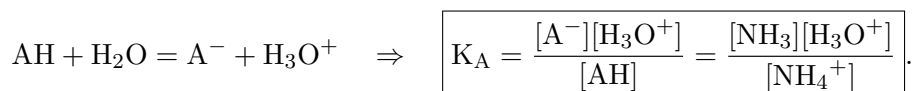
II Ammoniac et acide citrique

L'ammoniac NH_3 est la base conjuguée de l'ion ammonium. Le $\text{p}K_a$ du couple est égal à 9,2.

1. Définir la constante d'acidité du couple.

Réponse :

La constante d'acidité d'un couple K_A est la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide AH et l'eau :



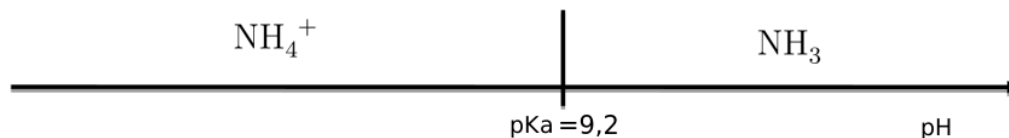
2. Construire son diagramme de prédominance.

Réponse :

On exprime le $\text{p}K_A$ d'un couple en fonction du pH de la solution ne contenant que ce couple :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad \Rightarrow \quad \text{p}K_A = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

- Si $\text{p}K_A < \text{pH}$, alors la forme basique du couple A^- prédomine.
- Si $\text{p}K_A > \text{pH}$, alors la forme acide du couple AH prédomine.



L'acide citrique, de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, est un triacide. Le diagramme de distribution de ses différentes formes est représenté figure 1.

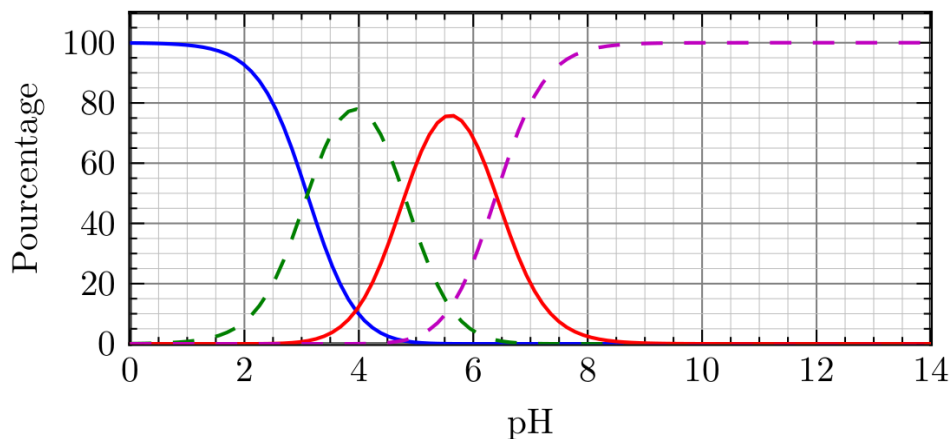
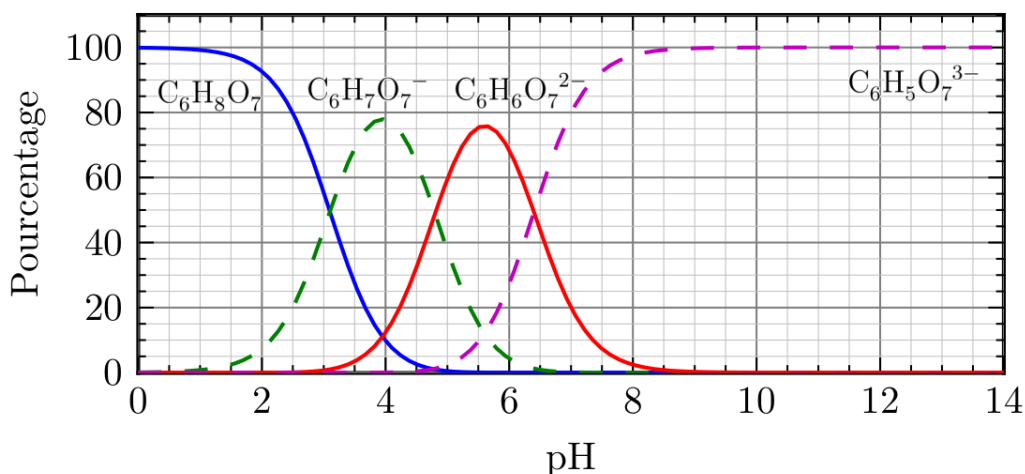


Figure 2.1: Diagramme de distribution des formes acido-basiques de l'acide citrique.

3. Attribuer chaque courbe du diagramme à une forme acido-basique dérivant de l'acide citrique.

Réponse :

Les différentes courbes correspondent aux espèces : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.



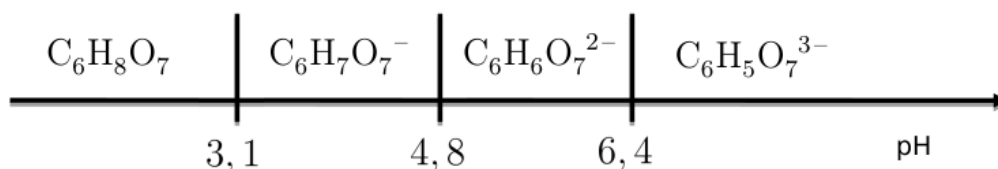
4. En déduire les pK_a successifs et le diagramme de prédominance de l'acide citrique.

Réponse :

On peut lire les pK_a lorsqu'une espèce devient majoritaire, c'est-à-dire qu'elle représente 50% de la distribution :

$$\text{pK}_a = 3,1 \quad ; \quad 4,8 \quad ; \quad 6,4.$$

Le diagramme de prédominance est donc :



On ajoute quelques gouttes d'acide citrique sous sa forme la plus acide à une solution concentrée d'ammoniac.

5. Quelles sont les espèces majoritaires dans l'état final ?

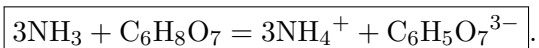
Réponse :

Puisque l'acide citrique est versée en très petite quantité alors que l'ammoniac est concentrée, l'ammoniac reste majoritaire par rapport à l'ion ammonium. L'acide citrique va donc réagir pour prendre une forme compatible avec lui, c'est-à-dire $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

6. En déduire l'équation bilan de la transformation.

Réponse :

L'équation de la transformation est alors :



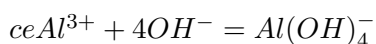
Sujet 3 – corrigé

I Diagramme d'existence de l'hydroxyde d'aluminium

Pour simplifier, on suppose que l'aluminium apparaît uniquement sous trois formes : l'ion aluminium III (Al^{3+}), l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$) et le complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

- Exprimer la constante de formation globale du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en fonction des concentrations à l'équilibre. Écrire la réaction correspondante.

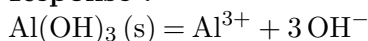
Réponse :



$$\text{Loi d'action de masse : } \beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]_{\text{eq}}}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}^4}$$

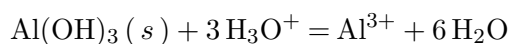
- Exprimer le produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ en fonction des concentrations à l'équilibre. Écrire la réaction correspondante.

Réponse :



$$K_s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}^3$$

- Soit K_1 la constante d'équilibre de la réaction



Exprimer K_1 en fonction des données. Calculer numériquement $\log(K_1)$.

Réponse :

$$K_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^3} = \frac{K_s}{K_e^3}$$

$$\log(K_1) = \log(K_s) - 3\log(K_e) = -32,6 + 3 \cdot 14 = 9,4$$

- Soit K_2 la constante d'équilibre de la réaction



Exprimer K_2 en fonction des données. Calculer numériquement $\log(K_2)$.

Réponse :

$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]_{\text{eq}}}{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}} = \beta_4 K_s$$

$$\log(K_2) = \log(\beta_4) + \log(K_s) = 33,4 - 32,6 = 0,8$$

On réalise l'expérience suivante : on part d'une solution très acide contenant des ions aluminium III. Le pH de la solution est augmenté progressivement par ajout de soude concentrée. Pour $\text{pH} = \text{pH}_1$, un précipité apparaît. Le précipité disparaît ensuite pour $\text{pH} = \text{pH}_2$.

5. Exprimer le pH de début de précipitation, soit $\text{pH} = \text{pH}_1$, pour une concentration en élément aluminium $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en négligeant la présence des ions complexes $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. (On pourra commencer par calculer $[\text{OH}^-]$). Faire l'application numérique.

Réponse :

Le solide existe donc $K_{s1} = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}^3$

Au début de précipitation $[\text{Al}^{3+}] \approx c$

On en déduit $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-10,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\text{pH}_1 = 3,8$

6. Calculer numériquement $\log([[\text{Al}(\text{OH})_4]^-])$ à $\text{pH} = \text{pH}_1$. Vérifier *a posteriori* la validité de l'hypothèse consistant à négliger la présence des ions complexes.

Réponse :

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \beta_4 c [\text{OH}^-]^4 (= K_2 [\text{OH}^-])$

$\log([[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]) = -9,4$

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-9,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est bien négligeable devant c

7. Exprimer le pH de fin de redissolution du précipité, soit $\text{pH} = \text{pH}_2$, pour une concentration en élément aluminium $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en négligeant la présence des ions Al^{3+} . Faire l'application numérique.

Réponse :

On utilise que l'on peut écrire car le solide existe encore (on suppose qu'il reste un grain de solide),

alors $K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]}$

Quand le précipité finit de se dissoudre, l'élément aluminium est uniquement sous la forme du complexe, donc $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \approx c$

On en déduit $[\text{OH}^-] = 10^{-2,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\text{pH}_2 = 11,2$

8. Démontrer qu'à $\text{pH} = \text{pH}_2$, $\log([\text{Al}^{3+}]) = -24,2$. L'hypothèse consistant à négliger les ions Al^{3+} est-elle *a posteriori* valable ?

Réponse :

$K_s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}^3$

$\log([\text{Al}^{3+}]) = -24,2$, donc $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-24,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est bien négligeable devant $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = c$.

9. Représenter le domaine d'existence de l'hydroxyde d'aluminium sur un axe gradué en pH.

Réponse :

A faire

Données :

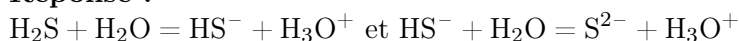
- Produit ionique de l'eau :
 $K_e = 10^{-14,0}$
- Constante de précipitation :
 $K_s = K_s(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}))$ avec $\text{p}K_s = 32,6$
- Constante de complexation :
 $\beta_4 = \beta_4([\text{Al}(\text{OH})_4^-])$ avec $\log(\beta_4) = 33,4$

II Précipitation du sulfure de zinc

Le sulfure de dihydrogène H_2S en solution aqueuse est un diacide faible. On donne :

- couple $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$: $pK_{a1} = 7$
 - couple $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$: $pK_{a2} = 13$.
1. Écrire les deux réactions associées aux constantes d'acidité des deux couples. Tracer le diagramme de prédominance.

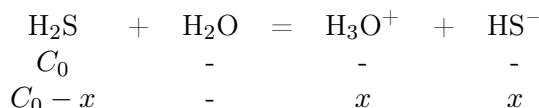
Réponse :



2. Déterminer le pH d'une solution de H_2S de concentration $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réponse :

Comme $K_{a1} \gg K_{a2}$, la réaction prépondérante est



Hyp : réaction peu avancée : $C_0 \gg x$

Néglige autoprotolyse de l'eau : $x \gg 10^{-7}$

$$K_{a1} = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = 10^{-4,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \quad pH = 4,5$$

Vérifications : hyp OK + prédominance de H_2S donc réaction prépondérante ok

3. En faisant barboter du sulfure de dihydrogène dans l'eau, on réalise une solution saturée. La concentration dissoute est alors constante quelle que soit la valeur du pH :

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{dissout}} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \forall pH$$

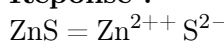
On fait varier le pH par ajout d'acide ou de base forte. On supposera le volume V de la solution constante. Exprimer $\log[\text{S}^{2-}]$ en fonction du pH.

Réponse :

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow \log[\text{S}^{2-}] = -21 + pH$$

4. L'ion Zn^{2+} précipite en présence d'ion sulfure pour former du sulfure de zinc ZnS de $pK_s = 22$. On ajoute des ions Zn^{2+} en concentration $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la solution précédente. Déterminer le pH de début de précipitation. On considère que l'ion a totalement précipité lorsque sa concentration atteint un centième de sa concentration initiale. Déterminer le pH de fin de précipitation.

Réponse :



$$pH = 0.5(-pK_s + 21 - \log[\text{Zn}^{2+}])$$

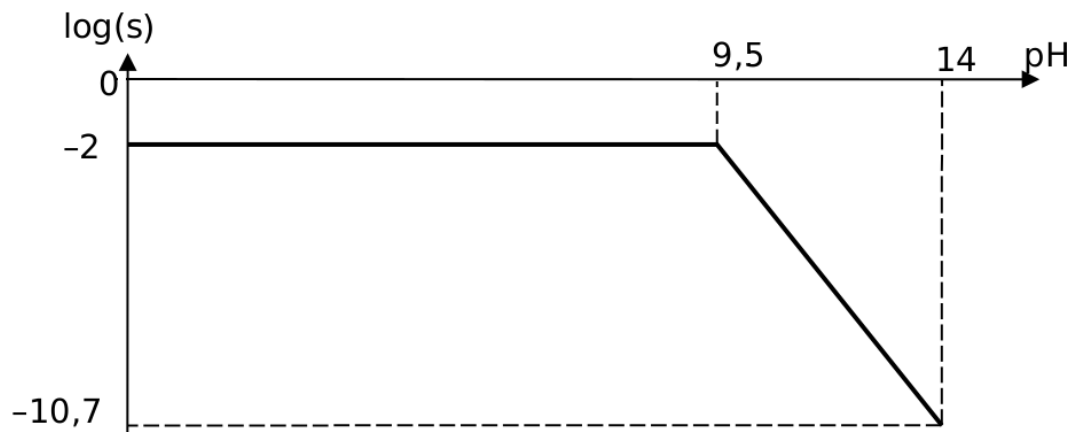
pH de début : 0,5

pH de fin : 1,5

Sujet 4 – corrigé

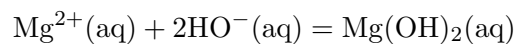
I Lecture de diagramme pS

On considère une solution contenant des ions Mg^{2+} de concentration 10^{-2}mol/l , on ajoute petit à petit une solution d'hydroxyde de sodium. On mesure le pH du mélange et on observe l'aspect de la solution. On négligera la dilution due à l'ajout de soude, en supposant par exemple que la soude est concentrée. On appelle s la solubilité de l'hydroxyde de magnésium solide qui est égale ici à la concentration en ions Mg^{2+} dissous et on trace $\log(s)$ en fonction du pH :



1. Quelle est la réaction de précipitation étudiée ?

Réponse :



2. Comment varie la solubilité s sur l'axe vertical ?

Réponse :

Avec peu de soude ($\text{pH} = 0$ à $9,5$, la solubilité ne varie pas, puis elle diminue exponentiellement (car le graphique est en échelle logarithmique) à pH élevé (beaucoup de soude versée).

3. Interpréter les deux parties de la courbe et en déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.

Réponse :

L'équation de la réaction et le tableau d'avancement (en quantité de matière) est :

	Mg^{2+}	2HO^{-}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
état initial	n_0	n_1	0
état d'équilibre	$n_0 - \xi$	$n_1 - 2\xi$	ξ

La constante de la réaction (produit de solubilité) est :

$$V^2 K_s = (n_0 - \xi)(n_1 - 2\xi) \Rightarrow \xi^2 - \xi\left(\frac{n_1}{2} + n_0\right) + \frac{n_1 n_0 - V^2 K_s}{2} = 0$$

où V est le volume de la solution. On peut écrire cette relation d'une autre manière afin de faire apparaître le pH :

$$VK_s = (n_0 - \xi)[\text{HO}^-]^2 \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 VK_s}{K_e^2} = n_0 - \xi \Rightarrow \xi = n_0 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 VK_s}{K_e^2}$$

Puisque ξ est l'avancement de la réaction, il faut que $\xi > 0$. Si le pH est petit, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ grand, alors il n'y a pas de solution, donc la réaction ne se fait pas : la concentration de Mg^{2+} ne varie pas.

Lorsque le pH augmente, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devient petit et il existe une solution, donc l'avancement augmente.

Pour calculer K_s , on se place à l'apparition du précipité, c'est-à-dire quand $\xi = 0$ et donc quand $\text{pH} = 9,5$:

$$K_s = \frac{c_0 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow pK_s = -\log(0,01) + 14 \times 2 - 2\text{pH} = 2 + 28 - 19 = 11$$

Finalement, on obtient :

$$K_s = 10^{-11}$$

4. Citer deux facteurs influençant la précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de n'importe quel solide.

Réponse :

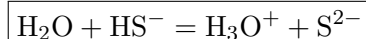
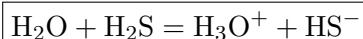
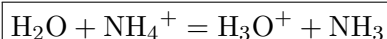
Température, pH

II Réaction entre deux couples différents

On donne : $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$, $\text{p}K_{A1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$ et $\text{p}K_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$.

1. Écrire les équations des réactions sur l'eau des acides faibles cités ci-dessus.

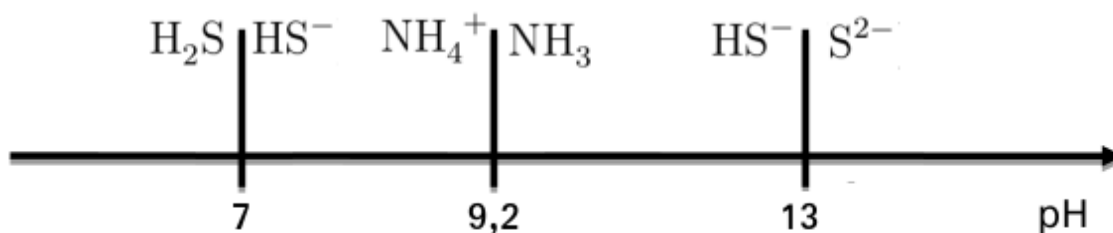
Réponse :

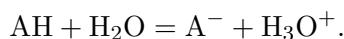


Domaines de prédominance :

2. Construire le diagramme de prédominance des trois couples sur le même axe de pH. Justifier la construction en démontrant pour quelles valeurs du pH l'ion ammonium est prédominant sur l'espèce ammoniacale.

Réponse :





$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{p}K_A = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

- Si $\text{p}K_A < \text{pH}$, alors la forme basique du couple A^- prédomine.
- Si $\text{p}K_A > \text{pH}$, alors la forme acide du couple AH prédomine.

On introduit dans 100ml de solution 1mmol de sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

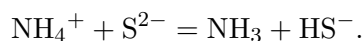
3. Les ions ammonium NH_4^+ et sulfure S^{2-} peuvent-ils coexister en solution ? Justifier.

Réponse :

Non car leur zone de prédominance sont disjointes.

4. Il se produit donc une réaction acide-base : laquelle ?

Réponse :



5. Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclure.

Réponse :

À l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A}{K_{A1}} = 10^{-\text{p}K_A + \text{p}K_{A1}} = 10^{3,8} \gg 1.$$

C'est normal de trouver une constante d'équilibre grande devant 1 puisqu'on vient de dire que la réaction va se faire dans le sens direct et que la différence de $\text{p}K_a$ entre ces 2 couples est de plusieurs unités.

6. Calculer la concentration molaire des espèces NH_4^+ , NH_3 et HS^- à l'équilibre.

Réponse :

Un tableau d'avancement est

Espèce	NH_4^+	S^{2-}	=	NH_3	HS^-
État initial $t = 0$	2·mmol	1·mmol		0	0
À l'équilibre	$2 - \xi$	$1 - \xi$		ξ	ξ

On a alors :

$$K = \frac{\xi^2}{(2 - \xi)(1 - \xi)}$$

Puisque $K \gg 1$, alors $\xi \approx 1$ ou $\xi \approx 2$ donc $\xi \approx 1$ (car la quantité de matière de S^{2-} ne peut être négative). Le volume est de 100·ml. On a alors à l'équilibre :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= 0,1 \cdot \text{mmol/l} \\ [\text{S}^{2-}] &\approx 0 \cdot \text{mmol/l} \\ [\text{NH}_3] &= 0,1 \cdot \text{mmol/l} \\ [\text{HS}^-] &= 0,1 \cdot \text{mmol/l}. \end{aligned}$$

7. Quel est le pH final de la solution ?

Réponse :

On sait que à l'équilibre :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_A}.$$

8. Calculer la concentration molaire des espèces H_2S et S^{2-} .

Réponse :

D'après les questions précédentes, on sait que :

$$\boxed{\begin{array}{l} [\text{H}_2\text{S}] \approx 0 \cdot \text{mmol/l} \\ [\text{S}^{2-}] \approx 0 \cdot \text{mmol/l} \\ [\text{HS}^-] = 0,1 \cdot \text{mmol/l}, \end{array}}$$

et les constantes d'équilibres sont

$$K_{A1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad ; \quad K_{A2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}.$$

On en déduit que :

$$\boxed{[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A1}} = 6,31 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mmol/l}} \quad ; \quad \boxed{[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{A2}[\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot \text{mmol/l}}.$$

On rappelle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (cf question 7).

Sujet 5 – corrigé

I Diagrammes de prédominance et réaction chimique

On considère deux couples rédox : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

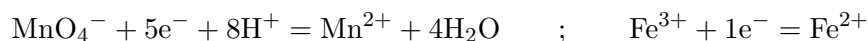
Données. $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$.

1. Écrire les potentiels de Nernst correspondant à chacun des couples en fonction du pH de la solution contenant ces ions. On rappelle que :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Réponse :

Les demi-équations sont :



Les potentiels de Nernst (avec des notations compréhensibles mais pas très précises) sont :

$$E_{\text{Mn}} = E_{\text{Mn}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = \boxed{E_{\text{Mn}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - \frac{8 \times 0,059}{5} \text{pH}}$$

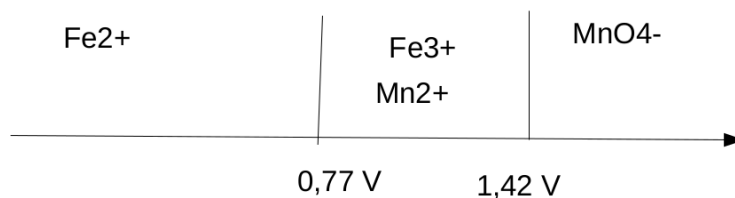
$$\boxed{E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)}$$

2. Construire, sur le même diagramme, les diagrammes de prédominance de chacun des couples dans le cas où $\text{pH}=1$.

Réponse :

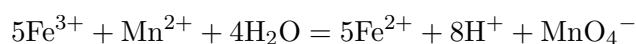
La frontière est pour une tension de :

$$1,51 - \frac{8 \times 0,059}{5} = 1,42\text{V}.$$



3. Écrire l'équation de la réaction entre les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} .

Réponse :



4. Les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} réagissent-ils quantitativement à $\text{pH}=1$? Pourquoi ?

Réponse :

Non car ils sont dans la même zone de prédominance. C'est plutôt Fe^{2+} et MnO_4^- qui réagissent ensemble.

5. Quelle est la valeur minimale du pH pour que la réaction entre les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} soit possible ?

Réponse :

Pour inverser le sens de la réaction, il faut que :

$$E_{\text{Fe}}^0 = E_{\text{Mn}}^0 - \frac{8 \times 0,059}{5} \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = \frac{5(E_{\text{Mn}}^0 - E_{\text{Fe}}^0)}{8 \times 0,059} = \frac{5(1,51 - 0,77)}{8 \times 0,059} = 7,8$$

On veut alors que

$$E_{\text{Fe}}^0 > E_{\text{Mn}}^0 - \frac{8 \times 0,059}{5} \text{pH} + 0,2 \Rightarrow \text{pH} > \frac{5(E_{\text{Mn}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 + 0,2)}{8 \times 0,059} = \frac{5(1,51 - 0,77 + 0,2)}{8 \times 0,059} = 9,96$$

6. Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard.

Réponse :

$$K^0 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}$$

Et à l'équilibre $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Mn}}$

$$\frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Mn}}^0$$

Finalement

$$\log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5} \right) = \frac{5}{0,059} (E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Mn}}^0) \Rightarrow K^0 = 10^{\frac{5}{0,059} (E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Mn}}^0)}$$

7. Déterminer sa valeur.

Réponse :

$$K^0 = 10^{\frac{5}{0,059} (0,77 - 1,51)} \approx 10^{-62}$$

II Hortensias

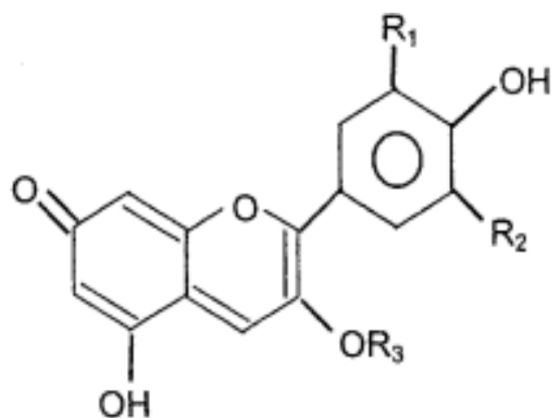


Figure 5.1: Molécule d'anthocyanines à gauche et hortensias bleues à droite.

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice. L'espèce HA peut appartenir à deux couples : H_2A^+ / HA de $pK_{a1} = 4,3$ et HA / A^- de $pK_{a2} = 7$. L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue. On rappelle que $pK_e = 14$.

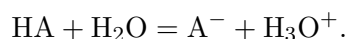
- Donner la définition d'un acide selon Brønsted. Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.

Réponse :

Un acide de Brønsted est une espèce capable de donner un proton.

- Couple H_2A^+ / HA : H_2A^+ est l'acide et HA est la base.
 - Couple HA / A^- : HA est l'acide et A^- est la base.
- Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

Réponse :



La constante de réaction s'appelle $K = K_{a2}$:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-7}.$$

Le pH d'une solution contenant HA est de 10.

- À partir de l'expression de K, évaluer littéralement, puis calculer le rapport :

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

Réponse :

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]_{eq}} = 10^{pH-pK_{a2}} = 10^3.$$

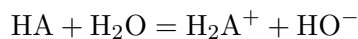
4. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

Réponse :

L'espèce prédominante est A^- , la solution est donc bleue.

5. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.

Réponse :



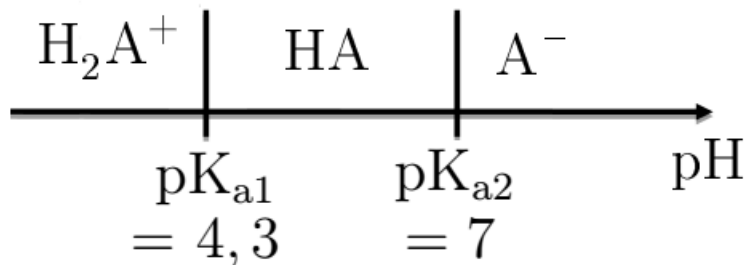
6. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{a1} et K' ?

Réponse :

$$K' = \frac{[HO^-][H_2A^+]}{[HA]} = \frac{[HO^-][H_2A^+][H_3O^+]}{[HA][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_{a1}}.$$

7. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

Réponse :



Selon l'acidité du sol, ce n'est pas la même espèce qui prédomine. La couleur des fleurs d'hortensias dépend donc de pH du sol.