

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

## 1 Acide carbonique

## 2 Exploitation de courbes de distribution

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

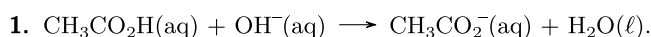
## 4 Iodure de Plomb $\text{PbI}_2$

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

## 6 Stabilité de solutions

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

Correction :

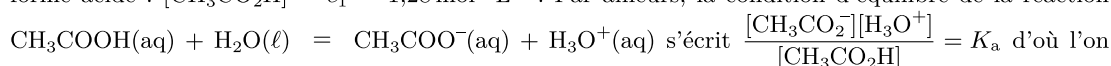


Sa constante d'équilibre  $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]K_e} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{-4,75+14,0} = 10^{9,25}$ . La réaction est donc totale ( $K \gg 1$ ).

2. La quantité de  $\text{OH}^-$  versée à l'équivalence est  $n = c_{v_{eq}} = 1,275 \cdot 10^{-3}$  mol. D'après la réaction ci-dessus, la quantité de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  dans le volume  $v_1 = 20$  mL de vinaigre dilué est aussi  $n$ , soit une concentration analytique  $c_1 = 6,375 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le vinaigre a été dilué 20 fois, donc la concentration en acide éthanoïque dans le vinaigre est  $c'_1 = 20c_1 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3. La masse molaire de l'acide éthanoïque est  $M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour 100 g de vinaigre (environ 100 mL), on a donc une masse  $m = 0,128 \times 60 = 7,7$  g d'acide acétique, soit une proportion massique de 7,7%.

4. Dans le vinaigre  $\text{pH} = 2,6$ , valeur inférieure à  $\text{p}K_a - 2$ . On a donc une très large prédominance de la forme acide :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = c'_1 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Par ailleurs, la condition d'équilibre de la réaction

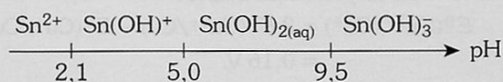


déduit  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-4,75+2,6} c'_1 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

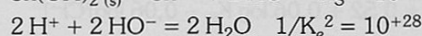
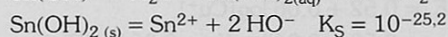
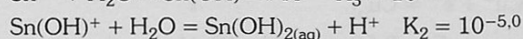
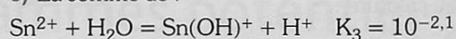
## 8 Hydroxyde d'étain

Correction :

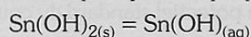
a)  $\text{Sn}^{2+}$  est équivalent à un triacide de  $\text{p}K_a$  successifs : 2,1 ; 5,0 ; 9,5. D'où le D.P. :



b) La somme de :



conduit à l'équilibre de précipitation propre :



$$K_0 = (K_3 K_2 K_5) / K_e^2 = 10^{-4,3}$$

La solubilité propre  $[\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]$  est de  $10^{-4,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c) Si l'on regarde la courbe, on retrouve pour pH compris entre 6 et 8,5 dans le domaine de majorité de  $\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  la valeur précédente ( $-\log S = 4,3$ ).

Pour tout pH :

$$S = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{Sn}(\text{OH})^+] + [\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] + [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]$$

$$= [\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] \left( \frac{h^2}{K_3 K_2} + \frac{h}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{h} \right)$$

On retrouve selon le D.P. une succession de segments de droite (arrondis au voisinage des frontières).

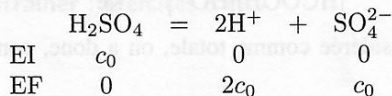
Pour  $\text{pH} > 10,5$ , on ne garde que le dernier terme :

$$\log S = -\text{p}K_0 - \text{p}K_3 + \text{pH} = -29,5 + \text{pH}.$$

## 9 Diacide fort

Correction :

1 - S'il s'agit d'un diacide fort, il est complètement dissocié dans l'eau, la réaction associée est :

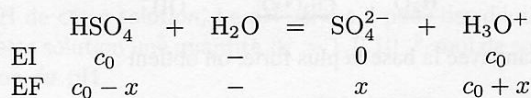


La réaction étant totale, la quantité d'ions  $\text{H}^+$  en solution vaut :  $[\text{H}^+] = 2c_0$

d'où

$$\text{pH} = -\log(2c_0) = 1,7$$

2 - Dressons un tableau d'avancement concernant la deuxième acidité sans oublier que la concentration initiale en  $\text{H}^+$  est de  $c_0$  donnée par la première acidité



La constante de cette réaction vaut :  $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = K_a$

La constante étant comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^3$ , la réaction est dite équilibrée, il faut résoudre l'équation :

$$K = \frac{x(c_0 + x)}{c_0 - x} \quad \text{soit} \quad x^2 + x(c_0 + K) - c_0K = 0$$

La résolution de cette équation du second degré de discriminant  $\Delta = (c_0 + K)^2 + 4Kc_0$  conduit aux solutions :

$$x_+ = \frac{-(c_0 + K) + \sqrt{\Delta}}{2} \quad \text{et} \quad x_- = \frac{-(c_0 + K) - \sqrt{\Delta}}{2}$$

En ne conservant que la racine positive, on obtient

$$x = 0,0046 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = -\log(c_0 + x) = 1,8$$

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

Correction :

$$1. K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = 3,98 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2. K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^2 \Rightarrow K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 3,97 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$3. K_s = [\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 \Rightarrow K_s = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{108}\right)^{1/5} = 1,56 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

Correction :

**1** La couleur d'une substance est la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus. Pour HIn, la longueur d'onde du maximum d'absorption est associée au violet, donc une solution contenant uniquement HIn est **jaune**. Réciproquement, la longueur d'onde la plus absorbée par  $\text{In}^-$  est rouge, si bien qu'une solution ne contenant que la forme basique apparaît **bleue**.

**2** Dans la zone de virage, les deux formes acide et basique sont présentes en quantités macroscopiques et la couleur de la solution est donnée par les règles de la synthèse soustractive (chaque forme absorbe une partie du rayonnement). Elle apparaît **verte**.

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

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

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

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

▷ En milieu fortement acide, la forme acide est très majoritaire donc  $[\text{HIn}] \simeq c$  et

$$A_1 = \varepsilon_a \ell c.$$

▷ En milieu fortement basique, c'est cette fois la forme basique qui est très majoritaire et

$$A_2 = \varepsilon_b \ell c.$$

▷ Pour le pH intermédiaire, les deux formes contribuent à l'absorbance de la solution,

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

En combinant ces différents résultats,

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

Comme  $c = [\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S$  alors

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

d'où on conclut

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

**5** Comme le pH de la solution  $S$  est connu, le  $\text{p}K_a$  s'en déduit directement :

$$\text{pH}_S = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{p}K_a = \text{pH}_S - \log \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = 7,2 .}$$

## 12 Titrage d'une amine

Correction :

**1** La forme basique de l'amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$  est prédominante à pH élevé, alors que la forme acide  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  est prédominante à pH faible, ce qui permet d'identifier les deux courbes. La distribution des espèces, le pH et le  $pK_a$  du couple sont reliés par la relation

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_nH_{2n+1}NH_2]}{[C_nH_{2n+1}NH_3^+]},$$

et en particulier lorsque  $[C_nH_{2n+1}NH_2] = [C_nH_{2n+1}NH_3^+]$  alors

$$pH = pK_a.$$

Par lecture des courbes de distribution et du pH lorsque les deux formes sont en même proportion, on lit graphiquement

$$pK_a = 5,7.$$

**2** La réaction de titrage s'écrit



de constante d'équilibre

$$K = \frac{[C_nH_{2n+1}NH_3^+]}{[C_nH_{2n+1}NH_2][H^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{5,7}$$

Elle est donc quantitative, et peut servir de réaction support à un titrage.

**3** Initialement, seule la forme basique de l'amine est présente en solution : il est donc normal que le pH soit élevé. Réciproquement, en fin de titrage, un large excès d'acide chlorhydrique a été versé, si bien que le pH est faible. Il y a un saut dans la courbe  $pH = f(V)$  au voisinage de l'équivalence car les espèces prédominantes changent au sein des couples.

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

**5** Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction de dosage, lorsque l'équivalence est atteinte, la quantité de matière versée en  $H^+$  est égale à la quantité de matière initiale en amine  $n_0$ , soit

$$c_A V_E = n_0$$

La quantité de matière d'amine n'est pas connue, mais sa masse  $m$  l'est, donc en faisant intervenir sa masse molaire  $M$ ,

$$c_A V_E = \frac{m}{M} \quad \text{d'où} \quad M = \frac{m}{c_A V_E}.$$

La masse molaire s'exprime alors en fonction de l'entier  $n$  cherché par

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

et donc

$$n = \frac{1}{M_C + 2M_H} \left( \frac{m}{c_A V_E} - 3M_H - M_N \right) = 4.$$