

Chimie des solutions

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-20

Question de cours :

Distribution des espèces selon le pH (domaines de prédominance, diagrammes de distribution); exemples de calcul du pH à l'équilibre de quelques solutions simples : acide et base forts.

Exercice 1.A : Limite de dissociation de l'acide éthanoïque

On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH . Comment évolue le coefficient de dissociation de l'acide qu'on dilue la solution ? Calculer sa valeur limite. $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$

Exercice 2.A : Dosage de l'acide sulfurique

Le dosage d'un volume $V = 10 \text{ mL}$ d'un mélange acide sulfureux, H_2SO_3 (concentration C_1), acide sulfurique, H_2SO_4 (concentration C_2), par de la soude à $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ fait apparaître deux équivalences pour les volumes $V_a = 1.5 \text{ mL}$ et $V_b = 2.0 \text{ mL}$ de soude versée, marquées respectivement par le virage de l'hélianthine et de la phénolphthaleine. Déterminer C_1 et C_2 .



Chimie des solutions

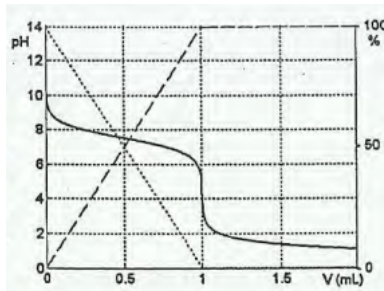
Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-20

Question de cours :

Réactions acido-basiques : acides et bases dans la théorie de Brönsted : définitions, exemples ; acides et bases faibles en solution : définitions de K_e , K_a , K_b ; classement des couples.

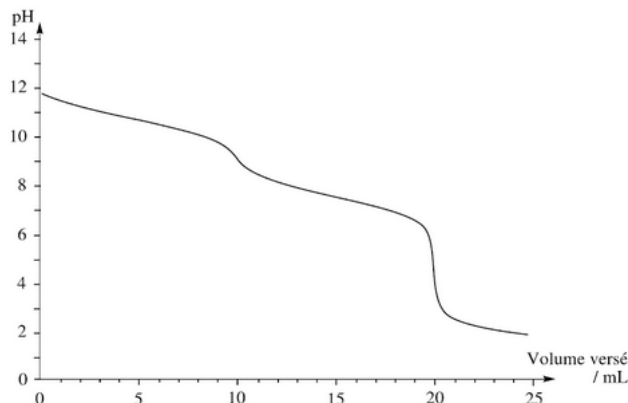
Exercice 1.B : Dosage d'une solution d'hypochlorite



On dose 10 mL d'une solution de ClO^- à la concentration C par HCl à 1 mol L^{-1} . Le dosage est suivi par pHmétrie et on donne les courbes de répartition des espèces HClO et ClO^- . Écrire la réaction de dosage puis déterminer C et le pK_a du couple HClO/ClO^- . Quel indicateur coloré aurait-on pu utiliser pour repérer l'équivalence ?

Exercice 2.B : Titrage de l'éthylènediamine

L'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ est une dibase. On titre un volume $V_0 = 10.0 \text{ mL}$ d'une solution d'éthylènediamine de concentration c_0 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$. On note V le volume d'acide chlorhydrique versé. On suit la réaction de dosage par pH -mètre et on obtient la courbe de dosage suivante :



1 Justifier l'existence de deux sauts de pH . Lequel convient-il d'exploiter ?

- 2 Écrire les équations des réactions de dosage caractérisant chaque partie de la courbe.
- 3 Déterminer la concentration c_0 en éthylènediamine de la solution à doser.
- 4 Comment peut-on retrouver les valeurs des pK_A des couples acide-base qui interviennent dans ce titrage.

Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

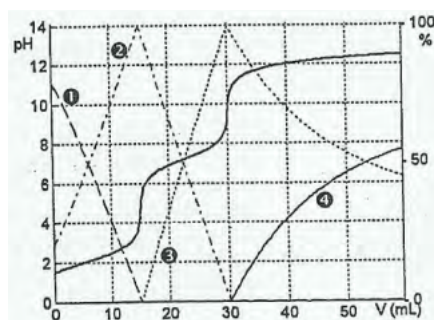
2019-03-20

Question de cours :

Acide et base faibles (effet de la dilution : loi d'Ostwald), ampholyte.

Exercice 1.C : Dosage d'acide phosphorique

On dose 10.0 mL d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 0.150 mol L^{-1} par de la soude NaOH à 0.100 mol L^{-1} (V_b désigne le volume de soude versé). On donne la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et les courbes de distribution des espèces acido-basiques faibles H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .



- 1 Attribuer chaque courbe de distribution acido-basique et déterminer les valeurs des $\text{p}K_a$ de l'acide phosphorique.
- 2 Écrire les réactions de dosage dans les différentes plages de volume et calculer leurs constantes d'équilibre.
- 3 Relever le volume à la première équivalence et vérifier que sa valeur est cohérente avec les concentrations données.
- 4 Commenter la première partie de la courbe.
- 5 Pourquoi n'observe-t-on que deux sauts de pH alors qu'on dose un triacide ?

Exercice 2.C : Conductivité - pH

Une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration $c = 6.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a une conductivité :

$$\sigma = 6.97 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1} \quad (1)$$

- 1 Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques limites.
- 2 Déterminer :
 - a le coefficient d'ionisation α (ou taux d'avancement τ de la réaction de l'ammoniac avec l'eau) de l'ammoniac ;
 - b le pH de la solution et le $\text{p}K_A$ du couple.

Données : Conductivités molaires ioniques limites à 25 °C en $\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$:

$$\lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+) = 35.0;$$

$$\lambda^\circ (\text{HO}^-) = 19,9;$$

$$\lambda^\circ (\text{NH}_4^+) = 7.4.$$