

TD12 : Acides-bases, précipitation – corrigé

Exercice 1 : ACIDE ÉTHANOÏQUE

- L'acide éthanoïque est un acide faible car il n'est pas totalement dissocié dans l'eau, s'il l'était on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ et dans ce cas on aurait $pH = -\log(c) \simeq 2.7 < 3.9$.
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Comme le pH est très inférieur à 7, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau et on a le tableau d'avancement suivant :

	CH_3COOH	+	H_2O	\longrightarrow	CH_3COO^-	+	H_3O^+
init.	$c \times V$		∞		0		0
fin.	$c \times V - \xi_f$		∞		ξ_f		ξ_f

La valeur du pH mesurée donne la concentration de H_3O^+ à l'équilibre et donc ξ_f : $-\log(\xi_f/V) = 3.9$. L'avancement volumique final de la réaction est $\xi_f/V = 10^{-3.9} \simeq 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. La constante d'acidité de l'acide éthanoïque est

$$K_A = \frac{1}{c_0} \frac{(\xi_f/V)^2}{c - \xi_f/V} \simeq 9 \times 10^{-6}$$

Exercice 2 : INFLUENCE DE LA DILLUTION

- $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- On établit le tableau d'avancement volumique associé à la réaction ci-dessus (en négligeant l'autoprotolyse de l'eau) :

	HF	+	H_2O	\longrightarrow	F^-	+	H_3O^+
init.	c_1		∞		0		0
fin.	$c_1 - \xi_{vf}$		∞		ξ_{vf}		ξ_{vf}

Pour déterminer le pH il faut trouver ξ_{vf} et donc résoudre l'équation : $\frac{\xi_{vf}^2}{c_1 - \xi_{vf}} = 10^{-3.2}$. On trouve $\xi_{vf} \simeq 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. Soit $pH = -\log(7,6 \times 10^{-3}) \simeq 2.1$

- La concentration devient $c_2 = c_1/10 = 0,01 \text{ mol/l}$. On résout la même équation que dans la question précédente et on trouve $\xi_{vf} \simeq 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ et $pH \simeq 2.7$
- Si la dillution n'avait pas d'effet sur l'avancement de la réaction, diviser la concentration en acide par 10 reviendrait à augmenter le pH de 1. Or on remarque que le pH n'augmente que de 0.6, ce qui signifie que lors de la dillution des ions H_3O^+ sont créés et donc la dillution a tendance à augmenter l'avancement final de la réaction.

Exercice 3 : DISSOLUTION DE L'ACIDE PROPANOÏQUE

C'est presque le même exercice que le précédent !

- On établit le tableau d'avancement de la réaction de l'acide avec l'eau :

	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	+	H_2O	\longrightarrow	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$	+	H_3O^+
init.	C		∞		0		0
fin.	$C - \xi_{vf}$		∞		ξ_{vf}		ξ_{vf}

Pour déterminer ξ_{vf} on doit résoudre l'équation : $\frac{\xi_{vf}^2}{c_1 - \xi_{vf}} = 10^{-4.87}$. On trouve $\xi_{vf} \simeq 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. Le taux de dissociation est $x = \xi_{vf}/C = 3.6\%$, il est faiblement dissocié.

- Le pH de la solution est $pH = -\log(\xi_{vf}) \simeq 3,44$

Exercice 4 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

- Diagrammes de prédominance :



- (a) Les deux espèces chimiques mises en solution ont des domaines de prédominance disjoints. Elles ne peuvent pas être simultanément prédominantes.

- (b) Le système va se transformer suivant la réaction : $\text{HNO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$

- (c) La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{10.7-3.3} = 10^{7.4} \simeq 2,51 \times 10^7$

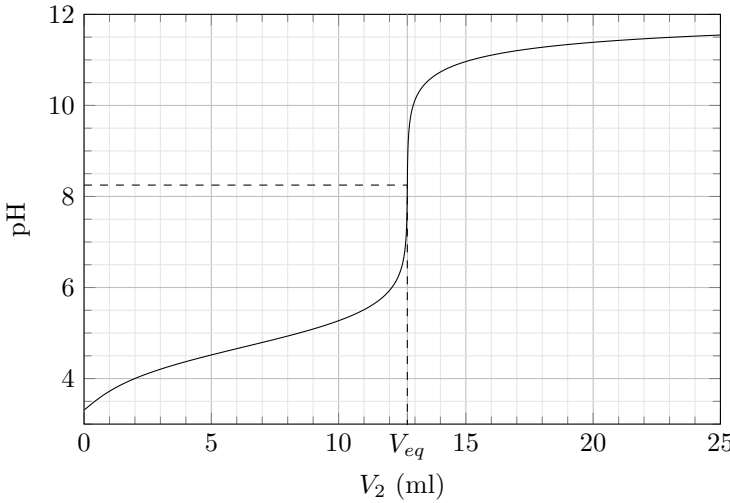
- Tableau d'avancement :

	HNO_2	+	CH_3NH_2	\longrightarrow	NO_2^-	+	CH_3NH_3^+
init.	C_1V_1		C_2V_2		0		0
fin.	$C_1V_1 - \xi_f$		$C_2V_2 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

Comme $C_1V_1 = C_2V_2 = CV$, on peut écrire à l'équilibre : $\frac{\xi_f^2}{(CV - \xi_f)^2} = K$ d'où $\frac{\xi_f}{CV - \xi_f} = \sqrt{K}$. Soit enfin $\xi_f = CV \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 0,9998 \times CV \simeq CV = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

La réaction peut donc être considérée comme totale (on aurait pu le deviner car $K > 10^4$)

Exercice 5 : DOSAGE DU VINAIGRE



- L'équation de la transformation chimique étudiée est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Le quotient de cette réaction est $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]c_0}{[\text{HO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}$. Dans l'état d'équilibre on a $Q_r = K$ où K est la constante d'équilibre du système. À l'équilibre, on a également $\frac{1}{c_0}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$, on en déduit qu'à l'équilibre $[\text{HO}^-]/c_0 = K_e c_0/[\text{H}_3\text{O}^+]$. La constante d'équilibre de la réaction étudiée est donc :

$$K = \frac{1}{K_e} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{-pK_A + pK_e} = 10^{9.2} \quad (1)$$

La valeur de K ne dépend évidemment pas de la composition initiale du système.

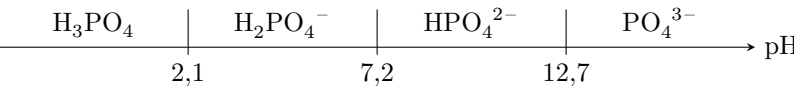
- Le point d'équivalence est caractérisé par un saut de pH, on le détermine graphiquement (par exemple par la *méthode des tangentes*) on trouve $v_{eq} \simeq 12,7 \text{ ml}$. En notant c la concentrations en acide éthanoïque du vinaigre, on a la relation

$$\frac{c}{10} V_1 = c_2 v_{eq} \quad \text{d'où} \quad c = 10 \frac{c_2 v_{eq}}{V_1} \simeq 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol/l} \quad (2)$$

- Si on se place à $V_2 = v_{eq}/2$. On a introduit une quantité d'ions HO^- suffisante pour consommer la moitié de l'acide éthanoïque initialement présent. On aura donc dans ce cas $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $pH = pK_A = 4.8$. Cela correspond plutôt bien à la valeur lue sur la courbe de dosage à la demi-équivalence ($pH \simeq 5$).

Exercice 6 : DOSAGE DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE

- Diagramme de prédominance :



- On n'observe que deux sauts de pH car la troisième acidité de H_3PO_4 est trop faible et la réaction de titrage n'est pas totale. Calculons sa constante d'équilibre. La réaction de titrage est



Sa constante d'équilibre est

$$K = \frac{K_{a3}}{K_e} = \frac{10^{-12.7}}{10^{-14}} = 10^{1.3} \ll 10^4 \quad (2)$$

3. L'équivalence correspond au moment où l'on a introduit les réactifs en proportions stoechiométriques.
4. Le premier saut de pH intervient à l'équivalence de la réaction de dosage de H_3PO_4 par la soude



à l'équivalence la quantité $c_1 V_e$ d'ions HO^- versée est égale à la quantité $c V_0$ de H_3PO_4 initialement présente en solution. On a donc

$$c V_0 = c_1 V_e \Leftrightarrow c = c_1 \frac{V_e}{V_0} \quad (4)$$

On voit sur les graphiques que la première équivalence intervient à $V_e = 6 \text{ mL}$, ce qui donne une concentration $c = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$

5. On a les correspondances suivantes : $1 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$; $2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$; $3 \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$; $4 \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$.

Exercice 7 : DISSOLUTION DU PHOSPHATE DE CALCIUM

1. L'équation de dissolution du phosphate de calcium dans l'eau est : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$
2. À saturation, on peut dissoudre $m = 7,30 \text{ g}$ de phosphate de calcium ce qui correspond à $n = \frac{m-m'}{M} \simeq 2,35 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
À l'équilibre on a donc $n_{\text{Ca}^{2+}} = 3n$ et $n_{\text{PO}_4^{3-}} = 2n$. Donc finalement la constante d'équilibre est
 $K = \frac{1}{c_0^3} [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \simeq 3,71$

Exercice 8 : DISSOLUTION DU SEL DE CUISINE

L'équation de dissolution du sel de cuisine est $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ à saturation, on a $\frac{1}{c_0^2} [Na^+] [Cl^-] = x^2 = K_s$. Donc la quantité de matière de NaCl que l'on peut dissoudre dans l'eau est $x = 6,24 \text{ mol}$ soit $m \simeq 365,3 \text{ g}$

Exercice 9 : SOLUBILITÉ DU FLUORURE DE CALCIUM

1. On fait un tableau d'avancement pour la dissolution de CaF_2 dans l'eau pure :

$\text{CaF}_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{F}^-(\text{aq})$
n		0		0
$n - \xi$		ξ		2ξ

On alors par définition $s = \frac{\xi}{V}$ et on peut écrire

$$K_S = \frac{1}{c_0^3} \left(\frac{\xi}{V} \right) \left(\frac{2\xi}{V} \right)^2 = \frac{4}{c_0^3} \left(\frac{\xi}{V} \right)^3 = \frac{4}{c_0^3} s^3 \Leftrightarrow s = c_0 \left(\frac{K_S}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 2,17 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1} \quad (1)$$

2. On écrit l'expression de la constante d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0 [\text{HF}]} \quad (2)$$

3. La solubilité de CaF_2 correspond à la quantité de matière dissoute à l'équilibre. Or pour une mole de CaF_2 dissoute, il y a 2 moles d'atomes de fluor en solution. On obtient donc

$$s = \frac{n_F}{2V} = \frac{1}{2} ([\text{F}^-] + [\text{HF}]) \quad (3)$$

où n_F est le nombre total de moles de fluor dissout dans l'eau.

4. À l'équilibre, on a aussi $[\text{Ca}^{2+}] = s$. On peut donc écrire l'expression du produit de solubilité

$$K_S = \frac{1}{c_0^3} [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Leftrightarrow s = \frac{K_S c_0^3}{[\text{F}^-]^2} \quad (4)$$

On injecte cette expression de s dans l'équation (3) et on remplace $[\text{HF}]$ en utilisant l'équation (2) pour obtenir

$$2c_0^3 K_S = [\text{F}^-]^3 \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a c_0} \right) \quad (5)$$

En remplaçant $[\text{F}^-]$ par son expression en fonction de s en utilisant (4), on obtient finalement

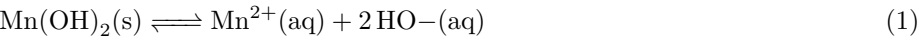
$$s = c_0 \left(\frac{K_S}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0 K_a} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}} = c_0 \left(\frac{K_S}{4} (1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}})^2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Si le pH est élevé ($\text{pH} > \text{p}K_a$), les ions F^- sont prédominants et on retrouve l'expression trouvée à la question 1. Car les F^- ne se transforment pas en HF et tout se passe comme si la dilution se faisait dans l'eau pure.

5. Avec les données de l'énoncé, on trouve $s = 1,42 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1} > s_0$

Exercice 10 : PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES IONS MANGANÈSE

1. L'équation de dissolution de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ s'écrit



Le produit de solubilité est

$$K_S = \frac{1}{c_0^3} [\text{Mn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 \quad \text{soit} \quad [\text{HO}^-] = c_0 \sqrt{\frac{K_S c_0}{[\text{Mn}^{2+}]}} \approx 4,5 \times 10^{-6} \text{ mol } \ell^{-1} \quad (2)$$

On détermine le pH avec l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $[\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0^2 \times 10^{-14}$. Donc

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{[\text{HO}^-]}{c_0} \right) \approx 8,7 \quad (3)$$

2. Le principe est strictement le même qu'à la question précédente, on trouve

$$[\text{HO}^-] = c_0 \sqrt[3]{\frac{K'_S c_0}{[\text{Mn}^{3+}]}} \approx 6,0 \times 10^{-12} \text{ mol } \ell^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{[\text{HO}^-]}{c_0} \right) \approx 2,8 \quad (4)$$

3. Pour ne pas précipiter les Mn^{2+} , il faut se placer à $\text{pH} < 8,7$. On veut précipiter 99,99 % des ions Mn^{3+} , donc on veut que la concentration à l'équilibre des Mn^{3+} soit inférieure à $c_\ell = c \times 0,01 \% = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol } \ell^{-1}$. À la limite, on a

$$[\text{HO}^-] = c_0 \sqrt[3]{\frac{K'_S c_0}{c_\ell}} \approx 1,3 \times 10^{-10} \text{ mol } \ell^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{[\text{HO}^-]}{c_0} \right) \approx 4,1 \quad (5)$$

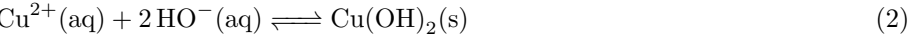
Il faut donc que le pH soit compris entre 8,7 et 4,1

Exercice 11 : TITRAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDE NITRIQUE ET DE NITRATE DE CUIVRE

1. Les deux réactions qui ont lieu sont



et



2. On remarque sur la courbe de titrage un point anguleux à $V_1 = 10 \text{ mL}$. C'est le signe de l'apparition d'un précipité solide. La réaction de précipitation (2) a donc lieu après la réaction (1).
3. Lorsque la réaction de précipitation commence, on a épuisé les ions H_3O^+ initialement présents en solution, le volume équivalent de la réaction (1) est donc $V_1 = 10 \text{ mL}$. On a alors

$$c_1 V_0 = c V_1 \Leftrightarrow c_1 = c \frac{V_1}{V_0} \approx 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol } \ell^{-1} \quad (3)$$

Une fois la première équivalence atteinte, les ions HO^- supplémentaires versés servent à précipiter les ions Cu^{2+} . On trouve donc la concentration initiale c_2 par :

$$c_2 V_0 = \frac{1}{2} c (V_2 - V_1) \Leftrightarrow c_2 = c \frac{V_2 - V_1}{2 V_0} \approx 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1} \quad (4)$$

4. Pour déterminer le produit de solubilité K_S , on utilise le pH de précipitation donné par le pH du point anguleux de la courbe ($\text{pH} \approx 5,7$). On en déduit la concentration en HO^- puis le produit de solubilité.

$$K_S = \frac{c_2}{c_0} \left(\frac{[\text{HO}^-]}{c_0} \right)^2 = \frac{c_2}{c_0} (10^{-14 + \text{pH}})^2 \approx 6 \times 10^{-19} \quad (5)$$

5. La réaction (1) est totale car sa constante d'équilibre est $\frac{1}{K_e} = 10^{14}$. La constante d'équilibre de la réaction (2) est l'inverse du produit de solubilité, soit $K \approx 2 \times 10^{18} \gg 10^4$. Cette réaction est donc également totale.