

## TD19 : 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 :

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
init.	$c \times V$		$\infty$		0		0
fin.	$c \times V - \xi_f$		$\infty$		$\xi_f$		$\xi_f$

La valeur du  $pH$  mesurée donne la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'équilibre et donc  $\xi_f : -\log(\xi_f/V) = 3.9$ . 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  $K_A = \frac{\xi_f^2}{c - \xi_f/V} \simeq 9 \times 10^{-6}$

### 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) :

	$\text{HF}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{F}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
init.	$c_1$		$\infty$		0		0
fin.	$c_1 - \xi_{vf}$		$\infty$		$\xi_{vf}$		$\xi_{vf}$

- Pour déterminer le pH il faut trouver  $\xi_{vf}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 !

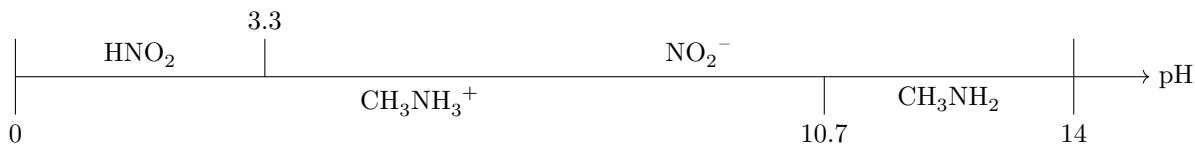
- On établit le tableau d'avancement de la réaction de l'acide avec l'eau :

	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
init.	$C$		$\infty$		0		0
fin.	$C - \xi_{vf}$		$\infty$		$\xi_{vf}$		$\xi_{vf}$

- Pour déterminer  $\xi_{vf}$  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 :



- Les deux espèces chimiques mises en solution ont des domaines de prédominance disjoints. Elles ne peuvent pas être simultanément prédominantes.
  - Le système va se transformer suivant la réaction :  $\text{HNO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
  - 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 :

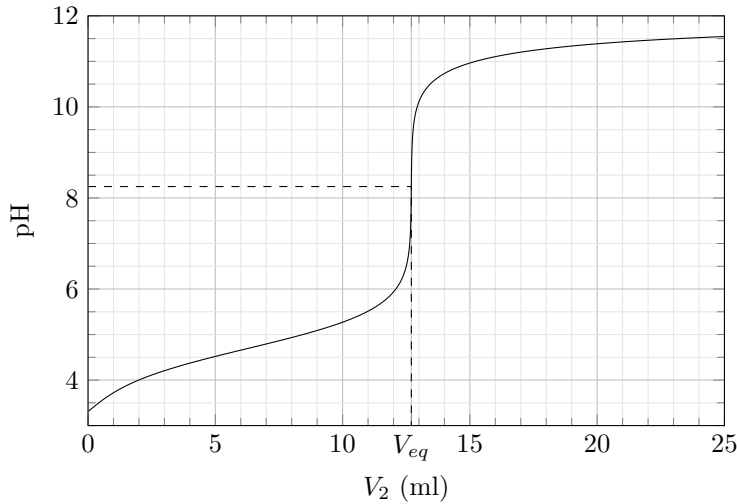
	$\text{HNO}_2$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\longrightarrow$	$\text{NO}_2^-$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
init.	$C_1V_1$		$C_2V_2$		0		0
fin.	$C_1V_1 - \xi_f$		$C_2V_2 - \xi_f$		$\xi_f$		$\xi_f$

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  $\frac{1}{c_0^2}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$ , 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  $\text{HO}^-$  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 : DISSOLUTION DU PHOSPHATE DE CALCIUM

- L'équation de dissolution du phosphate de calcium dans l'eau est :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$
- 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  $K = \frac{1}{c_0^5} [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \simeq 3,71$

### Exercice 7 : 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  $m \simeq 365,3 \text{ g}$