

■ TD19 : Acides-bases, précipitation, diagrammes E-pH ■

Exercice 1 : ACIDE ÉTHANOÏQUE

Le pH d’une solution aqueuse d’acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $c = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ est égal à 3.9.

1. L’acide éthanoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier.
2. Ecrire l’équation de la réaction de cet acide avec l’eau pour donner l’ion éthanoate CH_3COO^- .
3. Déterminer l’avancement final de cette réaction, en déduire la constante d’acidité de l’acide éthanoïque.

Exercice 2 : INFLUENCE DE LA DILLUTION

On considère une solution d’acide fluorhydrique HF de $pK_A = 3.2$ de concentration $c_1 = 0.1 \text{ mol/l}$.

1. Écrire l’équation de réaction de HF avec l’eau.
2. Calculer le pH de la solution ci-dessus.
3. On dilue la solution précédente par un facteur 10. Calculer à nouveau son pH.
4. Comment la dilution influence-t-elle l’avancement de la réaction de l’acide fluorhydrique avec l’eau ?

Exercice 3 : DISSOLUTION DE L’ACIDE PROPANOÏQUE

On considère une solution d’acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$ et de $pK_A = 4.87$.

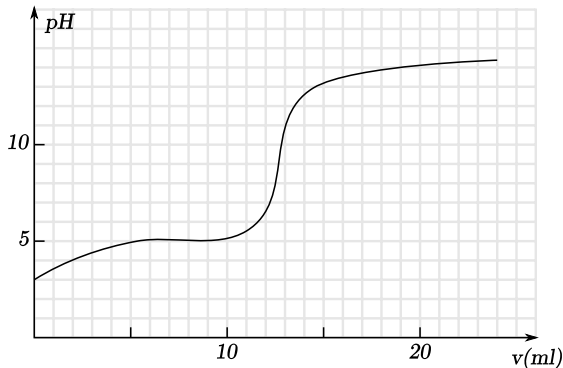
1. Exprimer l’avancement volumique final de sa réaction avec l’eau ainsi que le taux de dissociation. On pourra négliger l’autoprotolyse de l’eau.
2. En déduire le pH de la solution.

Exercice 4 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

1. Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples :
 - acide nitreux H_2NO_2 / ion nitrite NO_2^- , $pK_{A1} = 3.3$
 - ion méthylammonium CH_3NH_3^+ / méthylamine CH_3NH_2 , $pK_{A2} = 10.7$
2. On mélange un volume $V_1 = 50 \text{ ml}$ de solution d’acide nitreux de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ avec un volume $V_2 = V_1$ de solution de méthylamine de même concentration $C_2 = C_1$.
 - (a) Les espèces chimiques mises en présence peuvent-elles être simultanément prédominantes ?
 - (b) Écrire l’équation de la réaction acido-basique associée à la transformation de ce système.
 - (c) Calculer la constante d’équilibre associée à cette réaction.
3. Établir un tableau d’avancement, puis calculer la valeur de l’avancement dans l’état final. La transformation est-elle totale ?

Exercice 5 : DOSAGE DU VINAIGRE

On se propose de doser par pH-métrie un vinaigre afin d’en déterminer la concentration en acide éthanoïque. Pour cela, on prépare $V = 100 \text{ ml}$ d’une solution diluée 10 fois du vinaigre. Puis on prélève un volume $V_1 = 10 \text{ ml}$ de la solution diluée que l’on verse dans un bécher, auquel on ajoute suffisamment d’eau distillée pour immerger correctement la cellule du pH-mètre. On réalise le dosage avec une solution d’hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $c_2 = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$. Le pH est relevé en fonction du volume V_2 de solution d’hydroxyde de sodium et on obtient la courbe ci-contre $pH = f(V_2)$. Toutes les solutions sont à 25°C .



Données : pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à 25°C $pK_a = 4.8$ et $pK_e = 14$

1. Écrire l’équation chimique associée à la transformation chimique étudiée.
2. Exprimer le quotient Q_r de cette réaction. Quelle valeur particulière prend-il dans l’état d’équilibre du système ? Calculer cette valeur. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?
3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d’équivalence. En déduire la concentration c en acide éthanoïque du vinaigre.
4. On se place dans la situation où on a versé un volume d’hydroxyde de sodium représentant la moitié du volume versé à l’équivalence.

Quelles sont les quantités d’hydroxyde de sodium et d’acide éthanoïque introduites ? Déterminer la quantité d’ion éthanoate alors formés, ainsi que la quantité d’acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel. En déduire la valeur du pH en ce point. Comparer la valeur du pH ainsi trouvée avec la valeur du pH lue sur la courbe de dosage. Commenter.

Exercice 6 : DISSOLUTION DU PHOSPHATE DE CALCIUM

On introduit une masse $m = 8.0 \text{ g}$ de phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) solide dans un volume $V = 50.0 \text{ mL}$ d’eau distillée. Après agitation, on obtient une solution saturée et il reste une masse $m' = 0.7 \text{ g}$ de ce solide non dissout.

1. Écrire l’équation de dissolution du phosphate de calcium dans l’eau.
2. Déterminer la valeur de la constante de solubilité K_S du phosphate de calcium.

Exercice 7 : DISSOLUTION DU SEL DE CUISINE

Le produit de solubilité du NaCl dans l’eau vaut $K_s \simeq 39$ en déduire la masse maximale de sel de cuisine que l’on peut dissoudre dans 1 l d’eau. On donne $M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g mol}^{-1}$

TD19 : Acides-bases, précipitation, diagrammes E-pH – 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 $\xi_f : -\log(\xi_f/V) = 3.9$. 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) :

	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 :

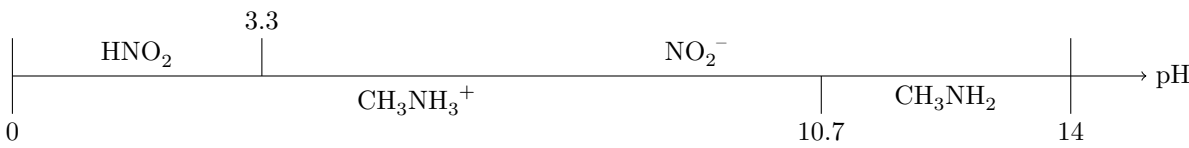
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	+	H_2O	\longrightarrow	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	+	H_3O^+
init.	C		∞		0		0
fin.	$C - \xi_{vf}$		∞		ξ_{vf}		ξ_{vf}

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 $K = 10^{10.7-3.3} = 10^{7.4} \simeq 2.5 \times 10^7$

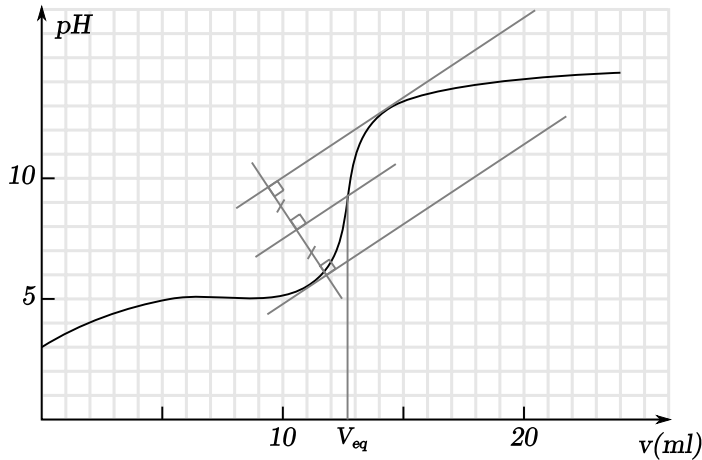
- Tableau d'avancement :

	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 $\frac{1}{c_0^2}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$, 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 la *méthode des tangentes* (voir graphique) on trouve $v_{eq} \simeq 12.7 \text{ ml}$. En notant c la concentrations en acide éthanoïque du vinaigre, on a la relation
$$\frac{c}{10}(V_1 + v_{eq}) = c_2 v_{eq} \quad \text{d'où} \quad c = 10 \frac{c_2 v_{eq}}{V_1 + v_{eq}} \simeq 5.6 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2)$$
- 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 : 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 $m = 7.3 \text{ g}$ 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 $\frac{1}{c_0^2}[\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = x^2 = K_s$. Donc la quantité de matière de NaCl que l'on peut dissoudre dans l'eau est $x = 6.24 \text{ mol}$ soit $m \simeq 365.3 \text{ g}$