

TD 9 — Equilibres acido-basiques

1 Entraînement — Application du cours

1.1 Propriétés acido-basiques de la silice

La silice pure $\text{SiO}_2(\text{s})$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La forme dissoute de la silice $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ est associée aux constantes successives d'acidité :

$$K_{a,1} = 10^{-9,5} \quad \text{et} \quad K_{a,2} = 10^{-12,6}.$$

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
2. Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
3. Pour une eau dont le pH est compris entre 10 et 12, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique. Calculer la constante K'_1 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$ et K_e .
4. Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice (en milieu basique). Calculer la constante K'_2 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ et K_e .

1.2 Détermination du pK_a d'un indicateur coloré

1. Énoncer la loi de Beer–Lambert, en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?
2. À partir du spectre d'absorption de la forme acide HIn du bleu de bromothymol (BBT), on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption : $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement HIn ?
3. On détermine de même la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la forme basique In^- : $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement In^- ?

Spectre d'absorption du BBT tracé à différents pH

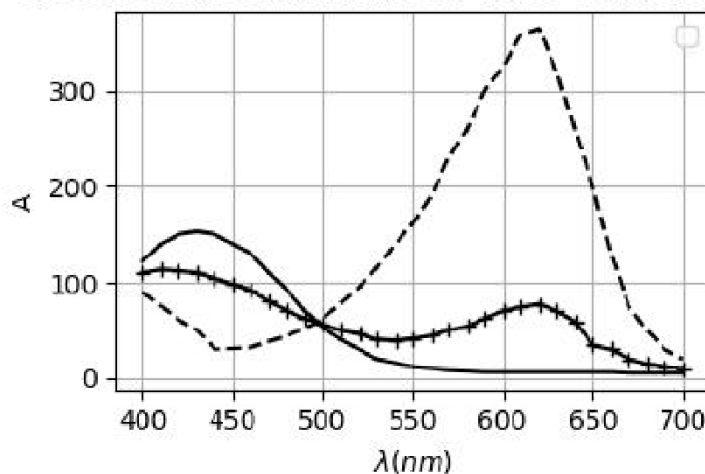


FIGURE 1 – Spectre d'absorption du BBT tracé à différents pH

4. On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_1 de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c .

- En milieu fortement acide on détermine : $A_1 = 0,196$.
- En milieu fortement basique on détermine : $A_2 = 0,076$.
- Pour une solution (S) de pH = 7,10 : $A_S = 0,140$.

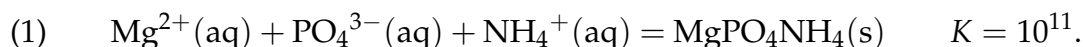
- a) Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution (S) peut s'écrire :

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

- b) En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple HIn / In^- .

1.3 Traitement d'un effluent aqueux

Pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration, on fait réagir les ions phosphate selon l'équation :



1. Représenter le diagramme de prédominance des diverses formes acido-basiques du phosphore en phase aqueuse en fonction du pH.
2. Représenter le domaine de prédominance des diverses formes acido-basiques de l'azote en phase aqueuse en fonction du pH.
3. Les ions PO_4^{3-} et NH_4^+ peuvent-ils coexister ? Justifier. Écrire l'équation de la réaction que l'on pourrait envisager entre ces ions et calculer la constante d'équilibre associée.

4. En réalité cette réaction n'est pas observée; nous allons montrer que les deux ions réagissent selon l'équation (1).

Un effluent aqueux en sortie de station d'épuration contient une concentration totale $c_P = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'espèces phosphorées et une concentration totale $c_N = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en espèces azotées. Le pH est maintenu égal à 9,5.

- Calculer la concentration molaire en PO_4^{3-} dans l'effluent.
- Calculer sa concentration molaire en NH_4^+ dans l'effluent.
- On introduit dans un volume $V = 5 \text{ m}^3$ d'effluent une masse $m = 200 \text{ g}$ de chlorure de magnésium (MgCl_2 , totalement soluble dans l'eau dans les conditions utilisées; la variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable). Dans quel sens évolue le système? Ces conditions permettent-elles de réduire la teneur en phosphore de l'effluent? Justifier.

Données : produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$; $M_{\text{MgCl}_2} = 95,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; constantes d'acidité pour H_3PO_4 , $\text{p}K_{a,1} = 2,1$; $\text{p}K_{a,2} = 7,2$; $\text{p}K_{a,3} = 12,4$; $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

D'après CCINP