

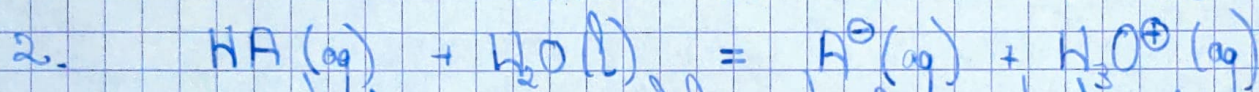
Corrigé - TD 14a

I - Acides et bases

1 - Couleur des fleurs

1. Un acide est une espèce pouvant céder un proton H^+ .

Couple 1: H_2A^+ / HA Couple 2: HA / A^-
acide base acide base



La constante de l'équilibre est la constante d'acidité du couple:

$$K_{a2} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{C^0 \cdot [HA]_{eq}} = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-4}$$

3. On a:

$$pK_{a2} = -\log K_{a2} = -\log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} - \underbrace{\log \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^0}}_{= pH}$$

D'où: $pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ soit:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{pH - pK_{a2}} = 10^3$$

L'espèce A^- est prédominante et la solution est bleue.

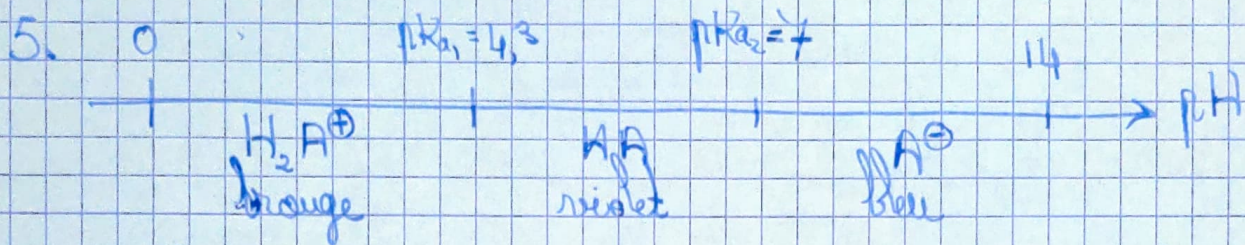
4. C'est maintenant le couple 1 qui est en jeu:



$$K' = \frac{[HO^-]_{eq} \cdot [H_2A^+]_{eq}}{C^0 \cdot [HA]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{C^0} \times \frac{[H_2A^+]_{eq} \cdot C^0}{[HA]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{K_e \text{ produit ionique de l'eau}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{K_{a1}^{-1}}$

$$\Rightarrow \boxed{K' = \frac{K_e}{K_{a1}}}$$



Selon la composition chimique du sol, le pH sera différent dans les fleurs de la plante et donc leur couleur va changer.

2 - Pluie acide

1. On suppose que la fraction indiquée est une fraction molaire.

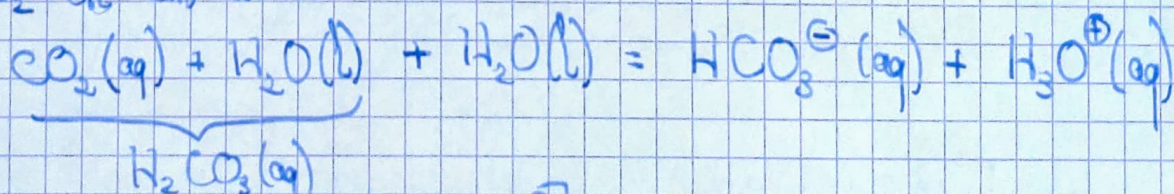
Alors: $P_{CO_2} = x_{CO_2} \times P_{tot} = \frac{0,035}{100} \times \underbrace{10^5 \text{ Pa}}_{1 \text{ bar}} = \boxed{35 \text{ Pa}}$

2. On a à l'équilibre:

$$K = \frac{[CO_2(aq)]_{eq}}{C^0} \times \frac{P^0}{P_{CO_2, eq}} \Rightarrow [CO_2(aq)]_{eq} = \underbrace{C^0}_{1 \text{ mol} \cdot L^{-1}} \times K \times \frac{P_{CO_2}}{P^0} = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

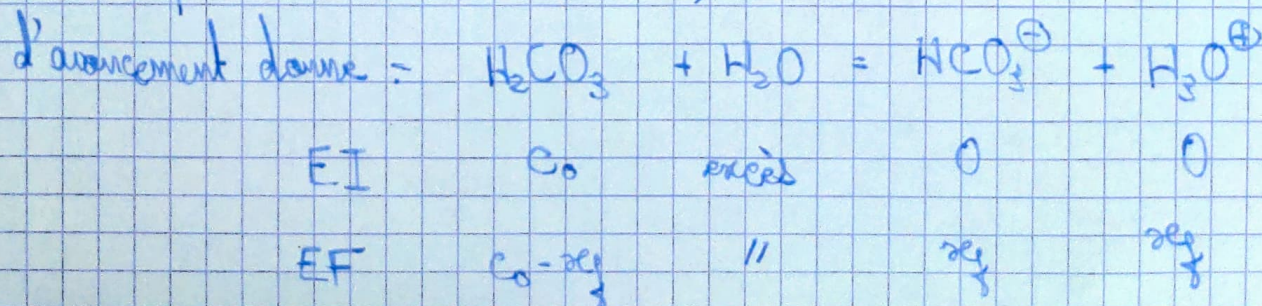
$$[CO_2(aq)]_{eq} = 3,5 \cdot 10^{-4} \times 3,4 \cdot 10^{-2} = \boxed{1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

3. Le CO_2 est un acide:



$$4. K^0(T) = \frac{[HCO_3^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{C^0 [H_2CO_3]_{eq}} = K_{a1} = 10^{-pKa_1} = 10^{-6,4}$$

$$5. [H_3O^+]_{eq}^2 \approx C^0 \cdot K_{a1} \times [H_2CO_3]_{eq} \text{ en effet un tableau}$$



En supposant la réaction peu avancée ($x_f \ll C_0$) :

$$\begin{cases} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \approx x_f \\ [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \approx C_0 \end{cases}$$

$$\text{Et } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K_a \cdot C^\circ \cdot C_0} \approx \sqrt{10^{-6,4} \times 1 \times 10^{-5}} \approx 10^{-5,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a $x_f \approx 0,2 C_0$ donc l'hypothèse est relativement bien vérifiée et on a alors $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,7$.

6. À ce pH on a : $\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$

Soit $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} = 10^{-5} \ll 1$ donc on peut

négliger cette espèce.

3 - Acidité d'un ruisseau

1. Les différents acides ont des $\text{p}K_a$ qui sont relativement voisins (tous compris entre 3 et 5,7) ce qui empêche de bien identifier les sauts de pH causés par chaque acide. Ainsi on observe un unique saut de pH.

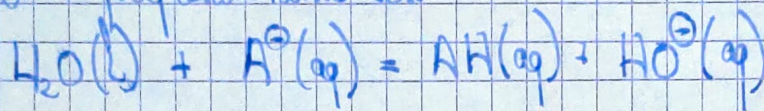
2. C'est le dosage d'un acide faible par une base forte :



$$K_r = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot C^\circ}{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ} \times \frac{C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}} \\ = \frac{1}{K_e} \times K_a = 10^{14 - \text{p}K_a} = \boxed{10^{10}}$$

La réaction est donc quantitative : elle peut être utilisée comme réaction de dosage.

3. À l'équivalence tous les acides ont été transformés en leur base conjuguée, on a donc dans la solution $H_2O(l)$ et $A^-(aq)$.
La réaction prépondérante est :



On a donc :

$$\begin{cases} K_a = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot C^0} \\ K_s = \frac{[A^-]_{eq} \cdot C^0}{[AH]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}} \end{cases}$$

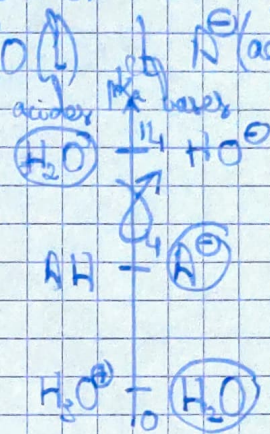


Tableau d'avancement en quantité de matière :

	H_2O	$+ A^-$	$=$	AH	$+ HO^-$	$K = \frac{1}{K_s} = 10^{-10}$
El	excès	$C_0 V_e$		0	0	
FF	/	$C_0 V_e - x$		x	x	

À l'équilibre, en supposant la réaction peu avancée :

$$K_r = \frac{C^0 \times \left(\frac{C_0 V_e}{C^0(V+V_e)}\right) \times \left(\frac{V+V_e}{C^0(V+V_e)}\right)}{K_a} \approx 1 \Rightarrow \frac{C^0 C_0 V_e (V+V_e)}{K_a} \approx 1$$

$$\begin{aligned} \text{Et : } pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \left(\frac{C_0 V_e}{C^0(V+V_e)} \right) \\ &= pK_a + \log \left(\sqrt{\frac{K_a C_0 V_e}{C^0(V+V_e)}} \right) \end{aligned}$$

AN : $\boxed{pH_{eq} = 8,35}$ à l'équivalence.

Le saut de pH est généralement très marqué donc le volume versé à $pH = 7$ est sensiblement similaire. On a :

$$pH_{eq} = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad 7 = pK_a + \log \left(\frac{C_0 V_7}{C_0 (V_4 - V_7)} \right)$$

Donc le volume V_7 pour $pH = 7$ vérifie : $\log \left(\frac{V_7}{V_4 - V_7} \right) = 3$

$$\text{Soit } V_4 - V_7 = 10^{-3} - V_7 \approx 10^{-3} V_4$$

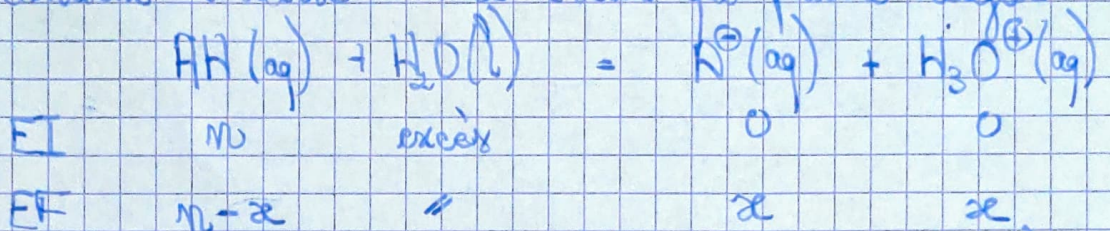
On commet une erreur relative de l'ordre de 10^{-3} .

4. Le nombre d'ions libérables correspond à la quantité de matière de solide à verser, divisée par le volume de la solution:

$$n = \frac{C_0 V_e}{V} = \frac{105 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} > 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ donc ce vin}$$

est commercialisable.

5. Le vin contient l'acide AH et l'eau qui peuvent réagir ensemble =



On suppose la réaction peu avancée ($K = K_a = 10^{-4} \ll 1$)

Alors $x \ll n$ et $K_a = \frac{x^2}{n-x} \approx \frac{x^2}{n} \Leftrightarrow x = \sqrt{K_a \cdot n \cdot C_0}$

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} = -\log \left(\sqrt{\frac{K_a n}{C_0}} \right) = \boxed{2,5}$$

6. L'acide sulfurique étant un diacide fort, il faut une concentration $\frac{n_0}{2}$ en acide sulfurique pour libérer une concentration n d'ions oxonium. Ceci représente une ~~masse~~ concentration

en masse: $m = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \frac{n_0}{2} = \boxed{5,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$

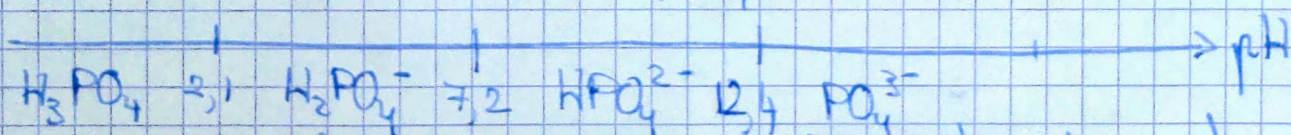
7. C'est le même calcul mais avec la masse molaire de l'acide tartrique:

$$m' = M \left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right) \times \frac{n_0}{2} = \boxed{4,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

II - Précipitation

4 - Déphosphatation des eaux

1. Diagramme de prédominance du phosphate:



À pH = 9,2, l'espèce HPO_4^{2-} est largement prédominante

et on pourra considérer que : $[HPO_4^{2-}] \approx C_P$ (en l'absence de précipitation)

Alors : $pH = pK_{a3} + \log \left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \right)$

$$\Rightarrow [PO_4^{3-}] = C_P \times 10^{pH - pK_{a3}}$$

De plus $pK_{a4} = 9,2$ donc à $pH = 9,2$ on a répartition entre NH_4^+ et NH_3 d'où $[NH_4^+] = \frac{C_N}{2}$ (en l'absence de précipitation).

En cas de précipitation : $K_s = \frac{1}{C^{03}} \times [Mg^{2+}] [PO_4^{3-}] [NH_4^+]$

À la limite de formation du précipité :

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_s \cdot C^{03}}{[PO_4^{3-}] [NH_4^+]} = \frac{2K_s \cdot C^{03}}{C_P \cdot C_N} \times 10^{pK_{a3} - pH}$$

AN : $[Mg^{2+}] = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

2. $m_{\min} = V \times [Mg^{2+}] \times M(MgCl_2) = 251 \text{ g}$
volume $\uparrow$: $5 \text{ m}^3 = 5000 \text{ L}$

5 - Précipitations compétitives

1. À la limite de la précipitation $[Cl^-] = [I^-] = C_0$ et le produit de solubilité vérifie l'équilibre donc :

* Pour la précipitation de AgI :

$$\frac{[Ag^+]}{C^{02}} \cdot \frac{[I^-]}{C_0} = K_s(AgI) \Rightarrow [Ag^+] = \frac{C^{02} K_s(AgI)}{C_0} = 8 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

* Pour la précipitation de $AgCl$: $[Ag^+] = \frac{C^{02} K_s(AgCl)}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Donc c'est le précipité AgI qui apparaît le premier.

2. On considère la situation où : * $\text{AgI}(s)$ est précipité
 * $\text{AgCl}(s)$ est en limite de précipitation
 Alors $[\text{Cl}^-] = C_0$ et on a :

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = C^{+2} K_s(\text{AgI}) \\ [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = C^{+2} K_s(\text{AgCl}) \end{cases}$$

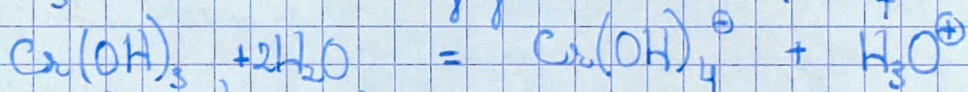
D'où :

$$\frac{[\text{I}^-]}{C_0} = \frac{K_s(\text{AgI})}{K_s(\text{AgCl})} = 5 \cdot 10^{-7} < 10^{-2} C_0$$

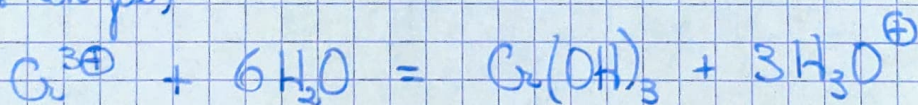
Donc les deux précipitations sont successives d'après la définition de l'énoncé.

6 - Le chrome

1. a. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est l'acide conjugué de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$:



Et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est une base conjuguée de Cr^{3+} (avec 3 protons en jeu) :



Il s'agit donc d'une espèce amphotère.

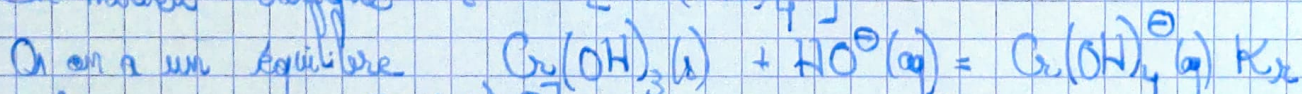
b. La solubilité s'écrit, en présence du précipité :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \quad \text{et} \quad K_s = \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{C^{+4}}$$

* En milieu acide $s \approx [\text{Cr}^{3+}] \approx \frac{C^{+4} K_s}{[\text{HO}^-]^3}$

Or $[\text{HO}^-]$ augmente avec le pH donc s diminue avec le pH.

* En milieu basique $s = [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$

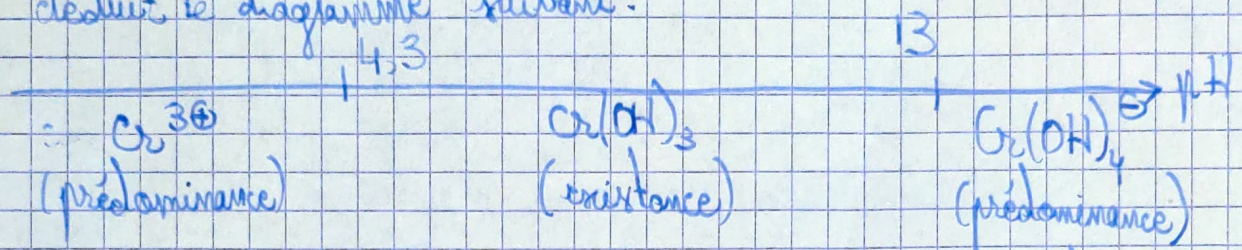


Alors $K_r = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]}$ donc s augmente avec $[\text{HO}^-]$ et

donc avec le pH.

En l'absence de précipité, la solubilité est constante $s = \frac{n}{V}$
 n : quantité de matière de précipité dissoute V : volume de la solution

On en déduit le diagramme suivant:



c. On a $s = C_0$ en dehors du domaine d'existence du solide. Donc $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

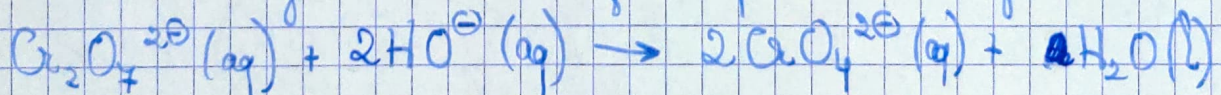
d. On a $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{1}{C_0^4} [\text{Cr}^{3+}][\text{HO}^-]^3$
 et $[\text{HO}^-] = K_e \times \frac{C_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}-14} \cdot C_0$

D'où: $K_s = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{C_0} \times 10^{3(\text{pH}-14)}$

à $\text{pH} = 4,3$ on a $[\text{Cr}^{3+}] \approx C_0$ (espèce prédominante, limite l'apparition du précipité) et: $K_s = \frac{C_0}{C_0} \cdot 10^{3(\text{pH}-14)} = \boxed{10^{-31,1}}$

On retrouve bien un résultat proche de l'énoncé.

2. a. Réaction de dosage d'un acide faible par une base forte:



b. On a à l'équivalence $V_{\text{eq}} = 17 \text{ mL}$, or:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = V_1 \cdot C_1 \quad \text{et} \quad n_{\text{HO}^-} = V_{\text{eq}} C_2$$

et à l'équivalence $n_{\text{HO}^-} = 2 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ donc:

$$C_1 = \frac{V_{\text{eq}} C_2}{2 V_1} = \boxed{8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

(en négligeant la dilution)

c. À la demi-équivalence, comme la réaction support de dosage est totale, on a $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{2} = \frac{C_1}{2}$

(on peut s'en convaincre avec un tableau d'avancement).

Alors :

$$K = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 [H_3O^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot C^{0.5}} = \frac{2C_1}{C^{0.5}} \times (C^0 \cdot 10^{-14})^2$$

$$K = 2 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{C_1}{C^0} = 5,4 \cdot 10^{-11}$$

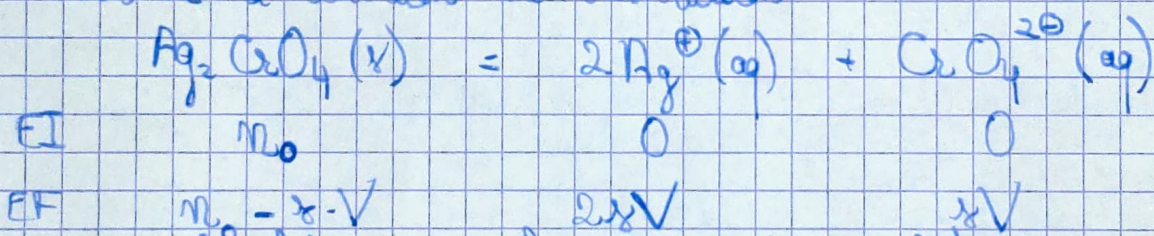
Et la réaction support correspond à la somme de la réaction de dosage et de la réaction $2H_3O^+(aq) + 2H_3O^+(aq) = 2H_2O(l)$ $K' = K_c^{-2}$

Alors :

$$K' = K \times K'' = K \times K_c^{-2} = 5,4 \cdot 10^{17} \gg 1$$

La réaction de titrage est bien quantitative.

3. a. On considère la réaction de dissolution :



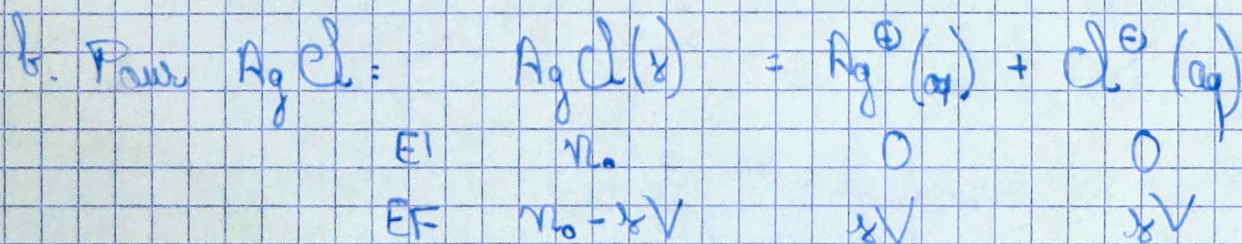
où x est la solubilité et V le volume de la solution.

À l'équilibre :

$$K_s = \frac{1}{C^{0.5}} [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = \left(\frac{x}{C^0}\right)^3 \times 4$$

D'où :

$$x = C^0 \times \sqrt[3]{K_s/4} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



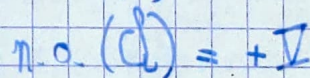
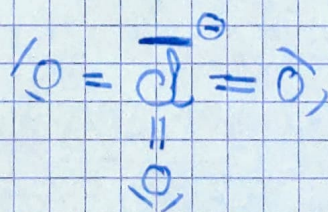
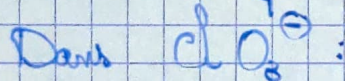
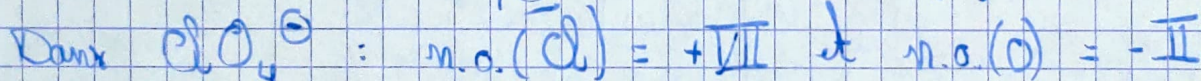
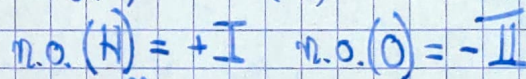
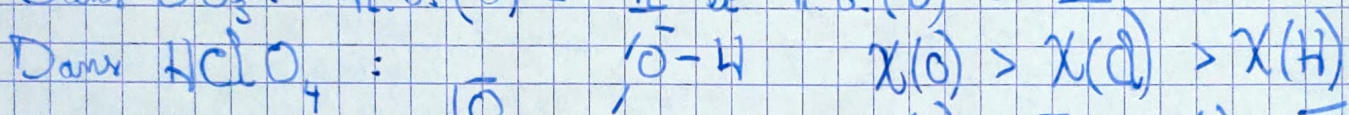
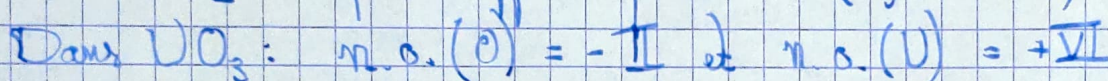
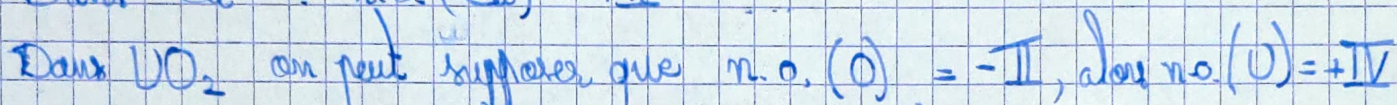
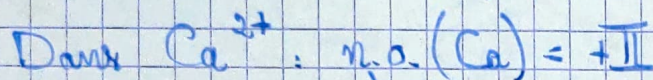
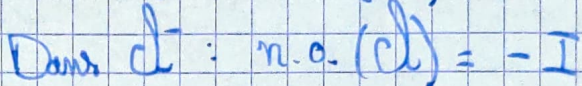
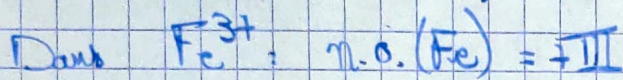
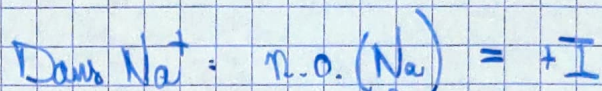
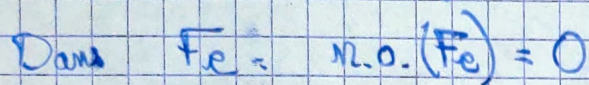
$$K_s = \frac{1}{C^{0.2}} [Ag^+] [Cl^-] = \left(\frac{x}{C^0}\right)^2 \Rightarrow x = C^0 \sqrt{K_{s3}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

C'est Ag_2CrO_4 le plus soluble.

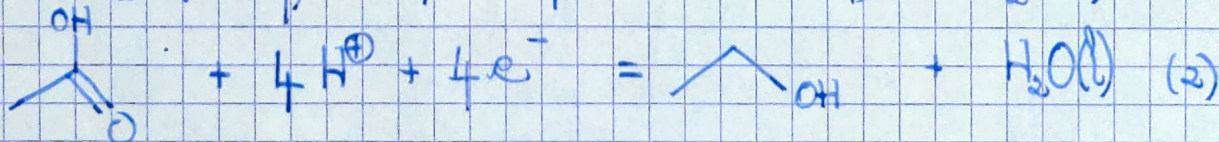
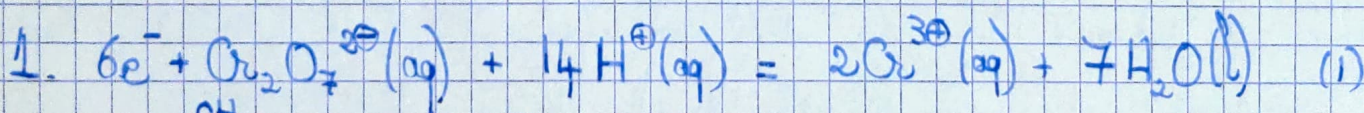
c. On peut introduire du chromate d'argent dans la solution qui va se dissocier puis précipiter avec Cl^- . En dosant les ions Ag^+ restants ou en mesurant la masse de précipité on en déduit $[Cl^-]$.

III - Oxydoréduction

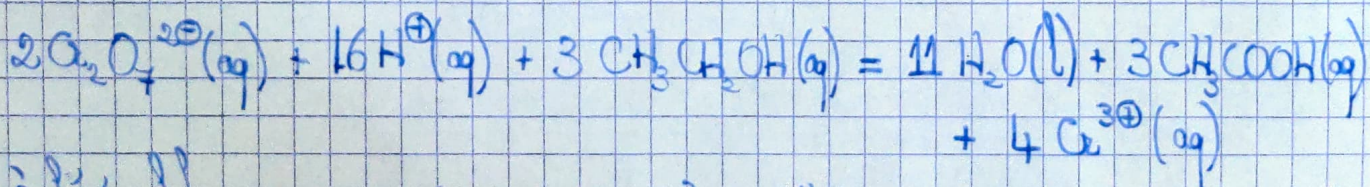
7 - Nombre d'oxydation



8 - Ethylotext



2. Dans l'alcoolat l'éthanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ réagit avec les ions dichromate : c'est la réaction $2 \times (1) - 3 \times (2)$:



3. À l'équilibre :

$$K^0 = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^4 [\text{CH}_3\text{COOH}]^3}{[\text{H}^+]^{16} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^2}$$

Or, par égalité des potentiels de Nernst:

$$E_1 - \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr^{3+}]^2 [CrO_4^{2-}]^3}{[H^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]} \right) = E_2 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[CH_3COOH] [H^+]^4}{[CH_3CHOH] C^{0,4}} \right)$$

Soit: $E_1 - E_2 = \frac{0,06}{12} \times \log(K^0) = \frac{1}{200} \log(K^0) \quad \beta$

(en utilisant) $\begin{cases} \frac{0,06}{6} \log(\alpha) = \frac{0,06}{12} \log(\alpha^2) \\ \frac{0,06}{4} \log(\beta) = \frac{0,06}{12} \log(\beta^3) \end{cases}$ et $\alpha^2 \beta^3 = K^0$.

D'où: $K^0 = 10^{200(E_1 - E_2)} = \boxed{10^{228}}$ La réaction est quantitative.

Elle peut donc être utilisée pour un dosage.

4. $M_{CH_3CH_2OH} = 2M_C + 6M_H + M_O = 36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Et dans la concentration dans le sang est:

$$[CH_3CH_2OH] = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times (36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration dans l'air est 2000 fois moindre:

$$C_{\text{air}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{2000} = \boxed{7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

5. Il faut que $7 \cdot 10^{-6}$ moles d'éthanol réagissent d'air (en raison des coefficients stoechiométriques) une quantité de dichromate:

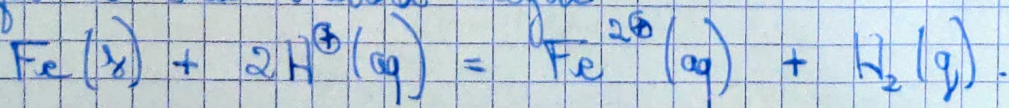
$$n_0 = \frac{2}{3} \times 7 \cdot 10^{-6} = 4,7 \text{ } \mu\text{mol}.$$

Et donc une masse: $m = n_0 \times M(K_2Cr_2O_7)$
 $= n_0 \times (2M_K + 2M_O + 7M_O)$

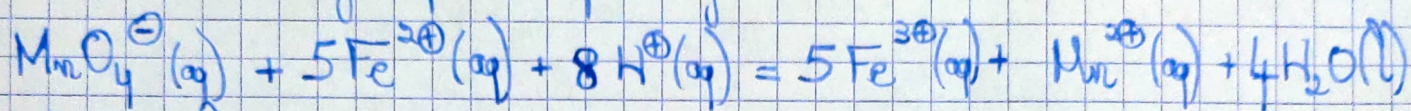
$$\boxed{m = 1,38 \text{ mg}}$$

9- Alliage fer-carbone: titrage en retour

Le fer est tout d'abord oxydé:



On suppose la réaction totale (l'énoncé ne permet pas de vérifier).
Puis on a titrage par le permanganate.



À l'équivalence: $n_{\text{MnO}_4^-, \text{versé}} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe(s)}}$

D'où $C_2 V_2 = \frac{1}{5} n_{\text{Fe(s)}} = \frac{1}{5} \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}$

Soit $m(\text{Fe}) = 5 C_2 V_2 M(\text{Fe}) = 1,42 \text{ g}$

D'où $m(\text{C}) = 1,5 - 1,42 = 0,08 \text{ g}$

$\frac{m(\text{C})}{m_{\text{tot}}} = \frac{0,08}{1,5} = 5,3\% : \text{il s'agit de fonte.}$