C.3 b) DP des espèces acido-basiques

Démonstration :

Couple AH/A^- — éq° bilan de la réac° $AH + H_2O$:

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

cste d'éq. associée = cste d'acidité : K_a

LAM : $K_a = \left(\frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH].1.C^\circ} \right)_{éq.}$

On isole $\frac{[H_3O^+]_{éq}}{C^\circ}$

$$\Leftrightarrow \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C^\circ} = \frac{K_a . [AH]_{éq}}{[A^-]_{éq.}}$$

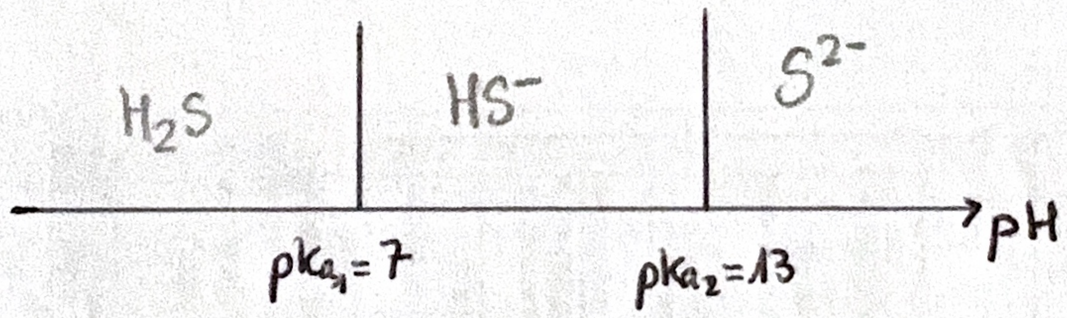
$$\Leftrightarrow -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{éq}}{C^\circ}\right) = -\log K_a - \log\left(\frac{[AH]}{[A^-]}\right)_{éq}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{pH_{éq} = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)_{éq.}} \quad \text{CQFD.}$$

Exemple : DP des espèces $H_2S/HS^-/S^{2-}$ (↳ diacide ; ↳ amphotère ; ↳ dibase)

$pK_{a_1} = pK_a(H_2S/HS^-)$

$pK_{a_2} = pK_a(HS^-/S^{2-})$.



C.3. Diag. de distr° des espèces acido-basiques (p. 8).

HNO_2/NO_2^-

↳ % > 50% pour pH > pka

↳ % > 50% pour pH < pka

% HNO_2 = 50% = % NO_2^- pour pH = pka

$\Rightarrow$ $pK_a \simeq 3,2$

$H_2C_2O_4 / HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$ (↳ amphotère ; ↳ diacide ; ↳ dibase)

% $H_2C_2O_4$ = 50% = % $HC_2O_4^-$ pour pH = pK_{a_1}

et % $C_2O_4^{2-}$ = 0% $= pK_a(H_2C_2O_4/HC_2O_4^-)$

$\rightarrow pK_{a_1} \simeq 1,2$.

De même

$pK_{a_2} = pK_a(HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}) \simeq 4,3$

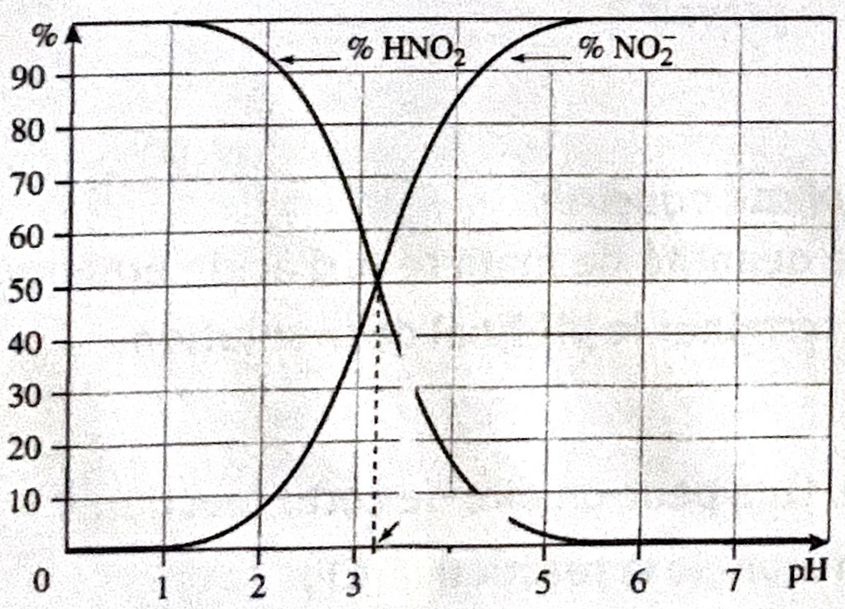
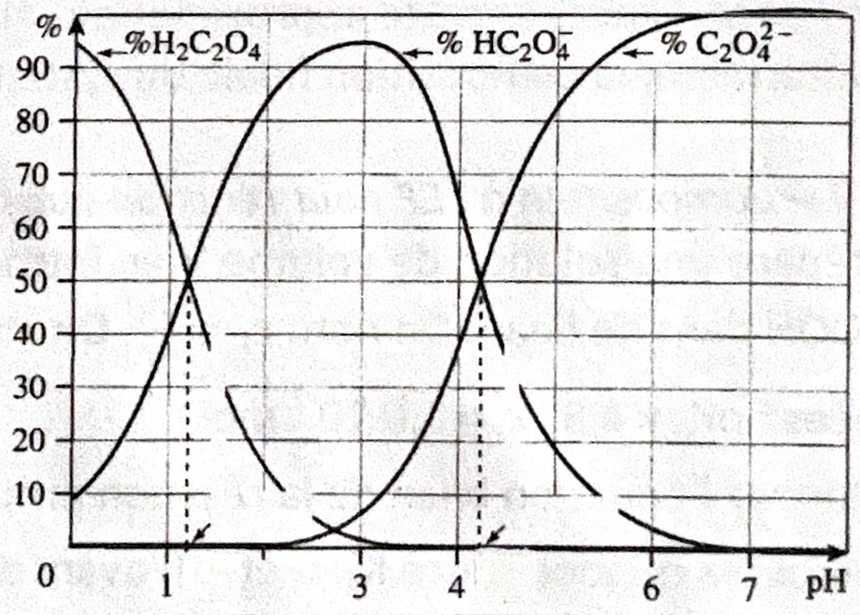
C.3.b)

Ex4. Diag. de prédominance

1) $H_2S/HS^-/S^{2-}$ $pK_{A_1} = 7$ $pK_{A_2} = 13$.

2) $pK_{A_1}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$; $pK_{A_2}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

C.3.c). diag. de diste.

Cas d'un monoacide faible HNO_2 (acide nitreux) :	*Cas d'un diacide $H_2C_2O_4$ (acide oxalique) :*
	

➲ Déduire de ces diagrammes les constantes d'acidités des différents couples acido-basiques.

C.4. Etude d'une réac° : acido basique

Ex 5. Combinaison de cstes d'acidité

ammoniac : $NH_{3(aq)}$ acide éthanoïque $CH_3COOH_{(aq)}$.

$$NH_{3(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} = NH_4^+{}_{(aq)} + CH_3COO^-{}_{(aq)}$$

LAM : $K^\circ = Q_{r,éq} = \left(\frac{[NH_4^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[NH_3] \cdot [CH_3COOH]} \right)_{éq.}$

Ex 6. Composit° à l'Ef pour une réac° quasi-totale en phase aqueuse

- tous les constituants sont des solutés en phase aqueuse
- le volume de la solution est constant

} on introduit l'avancement volumique x en $mol.L^{-1}$

1) On cherche $x_{éq}$ l'avancem° volumiq. à l'équilibre.

	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$NH_{3(aq)}$ =	$CH_3COO^-{}_{(aq)}$ +	$NH_4^+{}_{(aq)}$
Ei				
Ef				

LAM : $K^\circ = \left(\frac{[NH_4^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[NH_3] \cdot [CH_3COOH]} \right)_{éq} =$

2- On a $x_{éq} \simeq C_2 = \underline{x_{max}}$

avancemt volumique correspondant à une réac° totale

NH_3 réactif limitant.

On aurait pu prévoir que $x_{éq} \simeq x_{max}$ puisque

3) $[CH_3COOH]_f \simeq$

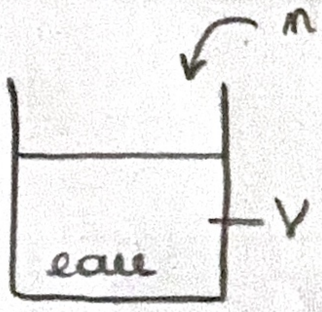
$[CH_3COO^-]_f \simeq$

$[NH_4^+]_f \simeq$

$[NH_3]_f \simeq 0$ → si l'on doit donner une valeur moins approchée (non nulle)

On exploite la LAM : $[NH_3]_f = \dfrac{[NH_4^+]_f \cdot [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \cdot K^\circ} \simeq$

Ex 7. Composité à l'EF pour une réac. peu déplacée en phase aqueuse



1) Echelle de pK_A :

- espèces présentes à l'Ei
- identifier acide le ⊕ fort et base la ⊕ forte

⇒ réac° prépondérante



2)-

	$CH_3COOH_{(aq)}$	+ H_2O =	$CH_3COO^-_{(aq)}$	+ $H_3O^+_{(aq)}$
Ei	C_i	excès	0	0
EF = état d'éq.				

← en négligeant l'autoprotolyse de l'eau

LAM : $K^\circ = K_A =$ _____

3)- $x_f \ll c_i \Rightarrow c_i - x_f \simeq c_i \Rightarrow K_A \simeq$

$\Rightarrow x_f \simeq$

or $pH_f =$
↓
df/p

4) cf Q2 α_f tq $K_A = \frac{x_f^2}{c_i - x_f}$ ⇔ $c_i K_A - K_A x_f - x_f^2 = 0$

⇔ $x_f^2 + K_A x_f - c_i K_A = 0$

→ $a x_f^2 + b x_f + c = 0$ $a = 1$, $b = K_A$, $c = -c_i K_A$

$\Delta = K_A + 4 c_i K_A > 0 \rightarrow x_{f\,1/2} = \frac{-K_A \pm \sqrt{\Delta}}{2}$

seule sol° > 0 : $x_f = \frac{-K_A + \sqrt{\Delta}}{2} = 3{,}9 \cdot 10^{-4}\ mol.L^{-1}$
$\simeq 4 \cdot 10^{-4}\ mol.L^{-1}$ (Q3)

légitimité de l'appx Q3 ↵

C.5.d.1 Ex 8.

Soluté commerciale d'acide chlorhydrique - titrage colorimétrique.

chCO 5/

$P = 23\% \leqslant \frac{m_{HCl\ dissout}}{m_{solution}}$ $\qquad d = 1,15 = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}}$

1). $V_S = 1\,L$ $\qquad \rho_{solution} = \rho_S = d \cdot \rho_{eau} = \frac{m_S}{V_S}$ (=) $m_S = d \cdot \rho_{eau} \cdot V_S$

or $m_{HCl\ dissout} \geqslant P \cdot m_S$

(=) $\boxed{m_{HCl\ dissout} \geqslant P \cdot d \cdot \rho_{eau} \cdot V_S = m_{HCl\ min}}$

AN : $m_{HCl\ min} = \frac{23}{100} \times 1,15 \times \underbrace{1}_{1\,kg.L^{-1}} \times \underbrace{1}_{L} = 0,265\ kg = \underline{\underline{265\,g}}$

2). $\boxed{HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}.}$

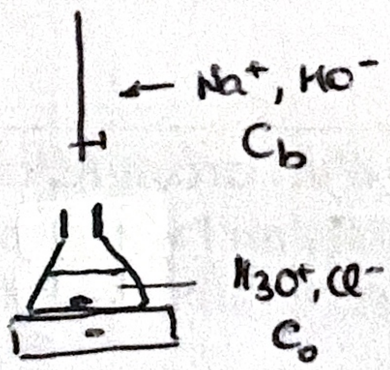
3). espèce chimique acide présente ds l'acide chlorhydrique : $\underline{\underline{H_3O^+_{(aq)}.}}$

4). On a $n(H_3O^+)_S = n(Cl^-)_S = n(HCl_{dissout}) = \frac{m_{HCl\ dissout}}{M_{HCl}}$ dans $V_S = 1\,L$

$\Rightarrow \boxed{[H_3O^+]_S = [Cl^-]_S = \frac{m_{HCl\ dissout}}{M_{HCl} \cdot V_S}}$

AN : $[H_3O^+]_{S\ min} = [Cl^-]_{S\ min} = \underline{\underline{7,26\ mol.L^{-1}}}$

5). $S \xrightarrow[\substack{\text{dilué} \\ \frac{1}{500}}]{} S_0$



$\boxed{H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O}$

$\boxed{K^\circ = \frac{1}{K_e} = 10^{14} > 10^3}$ totale

+ rapide
+ unique
+ équivalence détectable → colorimétrie IC

6). avant l'éq. $[H_3O^+]$ majoritaire $pH < 7$

après l'éq. $[HO^-]$ majoritaire $pH > 7$.

7). Zone de virage BBT $[6,0 ; 7,6]$ adaptée au saut de pH.

8). à l'équivalence, on a $C_0 V_0 = C_b V_{b,éq}$ (=) $\boxed{C_0 = \frac{C_b V_{b,éq}}{V_0} = 0,0162\ mol.L^{-1}}$

9) $\boxed{C_{com} = 500 \times C_0 = 8,1\ mol.L^{-1}} > 7,26\ mol.L^{-1}$

10) ↳ info étiquette OK

Ex : Titrage acide citrique

d'ap CCP 2007 PC.

1) limonade = boisson gazeuse i.e présence de CO_2 dissous
↳ acide

dégazage → CO_2 est éliminé de la boisson
⇒ dosage de l'acide citrique seul.

2) V = 50,0 mL → pipette jaugée de 50 mL
verrerie de précision pour prélever

3) a)

1	2	3	4
H_3A	H_2A^-	HA^{2-}	A^{3-}

→ pH

plus le pH est élevé, plus les espèces à fort caractère basique prédominent.

b) On a $pH = pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]}$

lorsque [base] = [acide] ⇔ % base = % acide ⇔ pH = pK_A.

On a % H_3A = 50% = % H_2A^- pour pH = 3 = pK_{A_1}

% H_2A^- = 50% = % HA^{2-} pour pH = 5 = pK_{A_2}

% HA^{2-} = 50% = % A^{3-} pour pH = 6,5 = pK_{A_3}.

c) il y a 3 réac° de dosages car d'après la courbe de simulat°

du dosage $pH_i = 2,5$ ⇒ H_3A prédomine

et $pH_f \approx 12$ ⇒ A^{3-}

d'où les réactions suivantes: (rappel: soude (Na^+, HO^-))

$H_3A + HO^- = H_2A^- + H_2O$ (1)

$H_2A^- + HO^- = HA^{2-} + H_2O$ (2)

$HA^{2-} + HO^- = A^{3-} + H_2O$. (3)

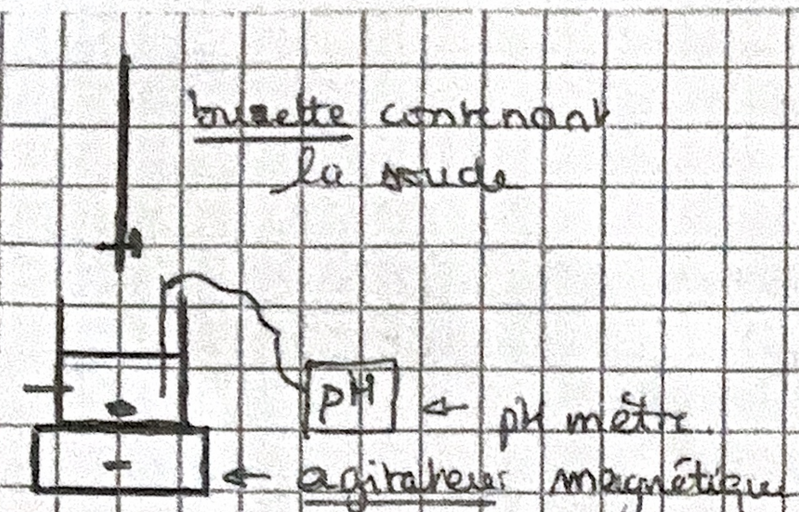
On a $pK_{A_2} - pK_{A_1} = 2 < 4$

$pK_{A_3} - pK_{A_2} = 1,5 < 4$

⇒ réac° de dosages simultanées
⇒ 1 seul saut de pH.

d) La phénolphtaléine pourrait être utilisée pour détecter l'équivalence de ce dosage par colorimétrie car son pK_a est inclus dans le saut de pH
↳ [7,5; 11].

b) a)



b). Puisque les réactions de titrage sont simultanées, on a l'éq bilan résultante :

(1)+(2)+(3).

	H_3A	+ $3HO^-$	→ A^{3-}	+ $3H_2O$
$V=0$	n_0	0	0	excès
$V<V_E$	$n_0-\xi>0$	$C_bV-3\xi=0$	ξ	//
$V=V_E$	$n_0-\xi_E=0$	$C_bV_E-3\xi_E=0$	ξ_E	//

Cette à l'équivalence : les réactifs ont été introduits dans les cdts stoechiométriques

d'où $\xi_E = n_0 = \dfrac{C_bV_E}{3}$ avec $\begin{cases} n_0 = [H_3A]_{limo} \cdot V_0 \ ; \ V_0 = 50\,mL \\ C_b = 0,1\ mol.L^{-1} \text{ (soude décimolaire)} \end{cases}$

. On a donc $\boxed{[H_3A]_{limo} = \dfrac{C_bV_E}{3V_0}}$

AN : $[H_3A]_{limo} = \dfrac{0,1\times 12}{3\times 50} = 8.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

Titrage de l'Ethylènediamine

1) $V \in [0, V_{E_1}]$ $\quad \underbrace{B^{2-}}_{\text{Ethylènediamine}} + H^+ = BH^- \quad (1)$

$V \in [V_{E_1}, V_{E_2}]$ $\quad BH^- + H^+ = BH_2$

2e saut de pH marqué ⇒ lecture V_{E_2} précise.

$V_{E_2} = 20\,mL$

2) à la 1ère équivalence $\left(n_{H^+ \text{versé}}\right)_1 = \left(n_{B^{2-}}\right)_0$

à la 2e équivalence $\left(n_{H^+_{\text{versé}}}\right)_2 = \left(n_{H^+_{\text{versé}}}\right)_1 + \left(n_{BH^-}\right)_{\substack{\text{formé} \\ \text{par (1)}}} = 2\left(n_{B^{2-}}\right)_0$

$\Leftrightarrow \quad C_A V_{E_2} = 2 . C_0 . V_0$

$\Leftrightarrow \quad C_0 = \dfrac{C_A V_{E_2}}{2 V_0} = \dfrac{0{,}10 \times 20}{2 \times 10} = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}.$

D. ChCO 9/

Ex 11. Chimie du béton (appl° conductimétrie)

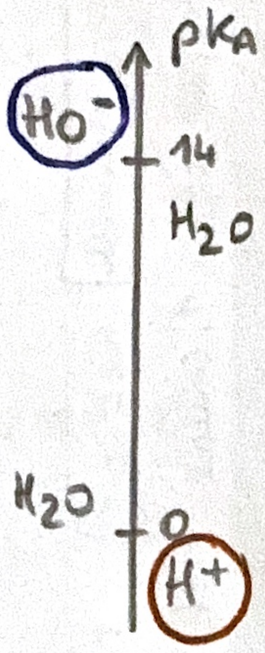
1) sol° aqueuse recueillie à la surface du béton : $Ca^{2+}_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$.

↳ de volume $V_0 = 100,0$ mL.

↳ titrée par $(H_3O^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)})$ $c = 0,50$ mol.L^{-1}.

Echelle de pK_A

- espèces présentes à l'Ei ?
- acide/base de/la ⊕ fort(e) ?



réac° de titrage : $HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = 2H_2O$.

Rq : $K° = \frac{1}{K_e} = 10^{14} > 10^3$ totale → cohérent pour réac° de dosage

$HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = 2H_2O$ suivie par conductimétrie car réac° met en jeu des ions

Équivalence correspond à la rupture de pente de la courbe $\sigma = f(V)$ → $V_E = 1,0$ mL
↳ cf Q2 pour justifier.

à l'équivalence $n(H_3O^+_{(aq)})_{versé} = n(HO^-_{(aq)})$ présent au début du titrage

$\Leftrightarrow$ $c.V_E = [HO^-]_0 . V_0$

$\Leftrightarrow$ $[HO^-]_0 = \frac{c.V_E}{V_0}$

on cherche $pH_0 = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_0}{C°}\right) = -\log\left(\frac{K_e . C°}{[HO^-]_0}\right) = -\log\left(\frac{K_e . C° . V_0}{c . V_E}\right)$

AN : $pH_0 = 11,7. > 7$ sol° basique → cohérent.

2)- $HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = 2H_2O$

	$HO^-_{(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$
avt l'éq.	présent $[HO^-]$ ↓	absent
ap. l'éq	absent	présent $[H_3O^+]$ ↑

Vu que $V \leqslant 2$mL et $V_0 = 100,0$ mL, on néglige la dilut° lors du titrage

Avant l'éq. : $\sigma = \lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$ } σ ↓
avec $\lambda_{HO^-} > \lambda_{Cl^-}$ ($[Ca^{2+}] \approx$, $[Cl^-]$ ↑, $[HO^-]$ ↓)

Après l'éq. : $\sigma = \lambda_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]$ } σ ↑
($[Ca^{2+}] \approx$, $[Cl^-]$ ↑, $[H_3O^+]$ ↑)

d'où le chgt du sens de variat° de $\sigma(V)$ à V_E.

D.

Ex 12. Vert de malachite (appl° spectrophotométrie)

1) sol° mère $C_M = 1{,}00 \cdot 10^{-5}$ mol.L^{-1}

↳ avec une pipette jaugée de volume V_M, on prélève un volume V_M de sol° mère

on verse ce volume V_M dans une fiole jaugée de volume V_f.

on complète au 3/4 la fiole jaugée avec de l'eau distillée

on agite

on finit de compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on agite.

Les volumes V_M à prélever et V_f de la fiole sont tels que

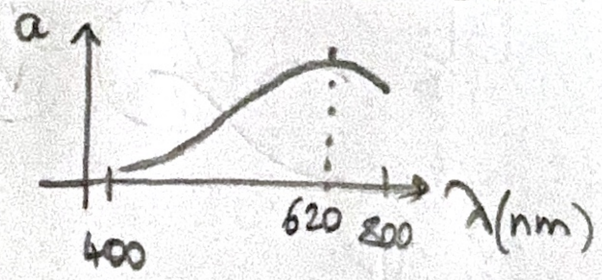
$$V_M \cdot C_M = V_f \cdot C_f = V_f \cdot \frac{C_M}{f} \quad \text{car} \quad \underbrace{f}_{\text{facteur de dilution.}} = \frac{C_M}{C_f} > 1$$

$$\Leftrightarrow \boxed{V_f = f \cdot V_M}$$

2) Vert de Malachite ↳ couleur observée } espèce qui absorbe la couleur complémentaire de celle observée

↳ $\lambda = 620$ nm domaine des radiat° rouges.

→ on mesure l'absorbance max.



3) Faire le blanc : mesure de I_0 à λ : intensité transmise par une cuve contenant le solvant ici H_2O.

On mesurera ensuite I à λ : intensité transmise par une cuve contenant la sol° de vert de malachite et on calculera $a(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$

4) La courbe est en accord avec la loi de Beer - Lambert : $a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot [X]$

avec X le vert de malachite

On trace la droite qui passe au mieux par les points de mesure

on calcule sa pente $p = \frac{0{,}57}{1{,}00 \cdot 10^{-5}} = 5{,}7 \cdot 10^4$ L.mol^{-1}

On en déduit $\boxed{\varepsilon(\lambda) = \frac{p}{l}} = \frac{5{,}7 \cdot 10^4}{1{,}00} = 5{,}7 \cdot 10^4$ L.mol^{-1}.cm^{-1}