

TD Réaction acide-base et de précipitation

Exercice 1 : Dissociation de l'acide H_2S (308)

Le diacide acide sulhydrique H_2S possède pour constantes d'acidité $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 13$.

1. Tracer le diagramme de prédominance.

On dissout 0,1 mol dans 2 litres d'eau. À l'équilibre, le pH est de 4,2.

2. Donner les concentrations des différentes espèces présentes lors de cet équilibre.

Exercice 2 : Réaction prépondérante (306, 307)

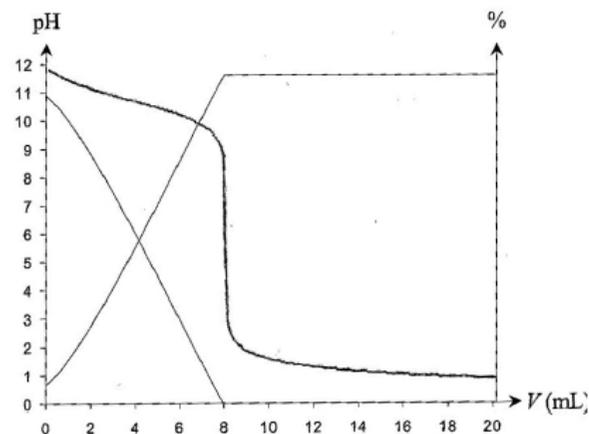
On prépare une solution aqueuse décimolaire de NH_4^+ et de PO_4^{3-} .

1. Écrire les diagrammes de prédominance.
2. Quelle devrait-être la réaction prépondérante ?
3. Calculer sa constante de réaction. En déduire les différentes concentrations à l'équilibre.
4. Calculer le pH final ; l'hypothèse sur la réaction prépondérante était-elle valable ?

On donne : $pK_1(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1$; $pK_2(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2$; $pK_3(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1$ et $pK_4(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

Exercice 3 : Titrage pH-métrique (305)

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine $C_nH_{2n+1}NH_2$. Pour cela, on dissout une masse $m = 0,146 g$ dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) de concentration molaire $c_A = 0,25 mol.L^{-1}$. On donne ci-contre la courbe de titrage $pH = f(V)$ à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ en solution en fonction du volume V de la solution titrante versée.



1. Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ et déterminer le pK_a du couple.
2. Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
3. Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH , et en particulier l'existence du saut.
4. Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.
5. Déterminer la formule de l'amine.

Données :

- Masses molaires : $M_H = 1,0 g.mol^{-1}$, $M_C = 12,0 g.mol^{-1}$ et $M_N = 14,0 g.mol^{-1}$
- Zones de virage d'indicateurs colorés : phénolphtaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6 ; vert malachite 0,2 à 1,8.

Exercice 4 : Précipités (309, 310)

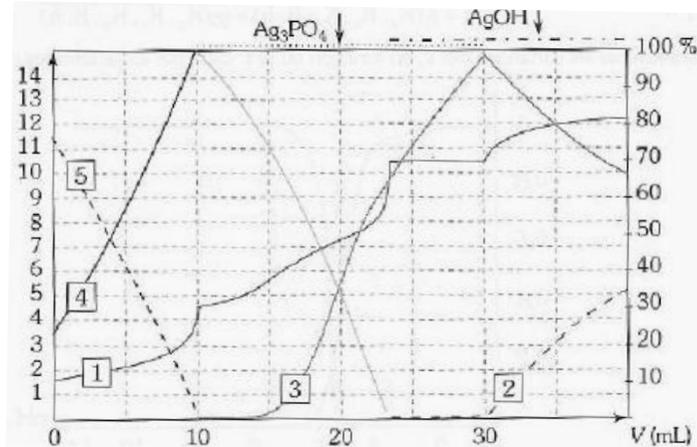
On considère une solution de nitrate de plomb (II), $Pb(NO_3)_2$ à la concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. On ajoute à cette solution, soit une solution d'iodure de potassium KI , soit une solution de sulfure de sodium Na_2S , soit une solution de phosphate de sodium Na_3PO_4 . On négligera la dilution lors de ces ajouts ainsi que les réactions basiques des anions avec l'eau.

1. Écrire les équations de formation des trois précipités. Donner l'expression de chaque produit de solubilité.
2. En déduire les valeurs de $[I^-]$, $[S^{2-}]$ et $[PO_4^{3-}]$ lorsque les précipités apparaissent.
3. Tracer alors les diagrammes d'existence des trois précipités.

Données : $pK_s(PbI_2) = 9,0$; $pK_s(PbS) = 26,6$; $pK_s(Pb_3(PO_4)_2) = 42,1$.

Exercice 5 : Courbes de distribution (310, 311)

On titre un mélange d'acide phosphorique H_3PO_4 à la concentration $C_0 = 0,010 \text{ mol/L}$ et de nitrate d'argent $AgNO_3$ aussi à la concentration C_0 par de la soude $NaOH$ à la concentration $C_b = 0,010 \text{ mol/L}$, volume versé noté v . Les courbes simulées sont données sur la figure ci-dessous. On note l'existence de deux précipités $Ag_3PO_4 (s)$ dès la première équivalence et $AgOH (s)$ en milieu basique.



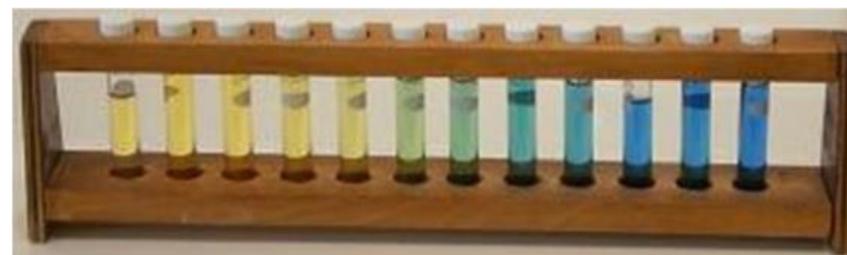
1. Interpréter les diverses portions de la courbe $pH = f(v)$ après avoir identifié les espèces.
2. Déduire approximativement les valeurs des produits de solubilité de Ag_3PO_4 et $AgOH$.

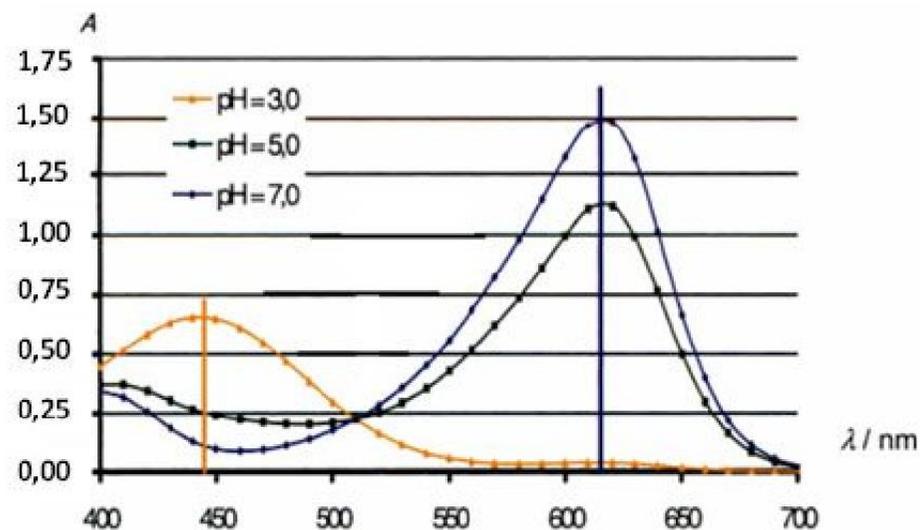
Données : pour H_3PO_4 : $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$ et $pK_3 = 12,4$.

Résolution de problème

Un indicateur coloré acido-basique est un acide $HInd$ (ou une base Ind^-) faible organique, dont les formes conjuguées sont de couleurs différentes. Ainsi en fonction du pH la couleur de la solution dépend de la forme prépondérante ou de la superposition des deux couleurs si aucune forme n'est prépondérante ; la propriété qui lie couleur apparente et pH est appelée halochromisme. Chaque indicateur est caractérisé par :

- le pK_A du couple $HInd/Ind^-$ représentant l'indicateur ;
- les couleurs des formes acide et basique ;
- la zone de virage : zone de pH où coexistent les formes acide et basique dans des concentrations du même ordre de grandeur, donc présentant une couleur intermédiaire.





Spectre d'absorption d'un indicateur coloré, le vert de bromocrésol, en milieu tamponné à pH 3,0 – 5,0 – 7,0

Solutions et matériel à disposition :

- Solution mère de BBT à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Solution de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Solution tampon à $pH = 6,8$.

On dispose de la verrerie classique du laboratoire de chimie et des appareils de mesure classiques de chimie générale (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre UV-visible).

- Étudier expérimentalement l'halochromisme du BBT.
- Déterminer son pK_A .

Oral de concours : Extrait ENS 2017

On considère le sodium ${}_{11}^{23}\text{Na}$.

1. Donner sa structure électronique.

On dispose d'un mélange de $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$ et de $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ avec PbCl_2 qui peut précipiter. On donne $K_s = 1,2 \cdot 10^{-3}$. Les concentrations initiales sont $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. L'état final présente-t-il une solution limpide ?

Déterminer les concentrations finales.