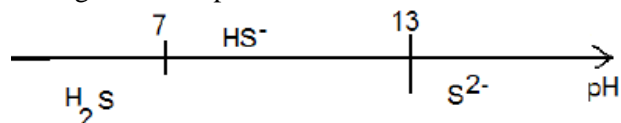


# TD Réaction acide-base et de précipitation - Correction

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

1. On a le diagramme de prédominance suivant :



2. On a alors la réaction :



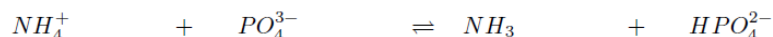
E.I.	0,05	excès	0	0
E.F.	0,05 - x	excès	x	x

Soit  $K = \frac{x^2}{0,05-x}$ , où  $x$  est l'avancement en concentration à l'équilibre.

Soit par le calcul direct, soit en supposant la réaction totale, on obtient  $x = 7,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et ainsi  $[HS^-] = [H_3O^+] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[H_2S] = 4,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[S^{2-}] = 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$  et on remarque que  $pH = 4,2$ .

## Exercice 2 : Réaction prépondérante (306, 307)

2. L'acide le plus fort présent est  $NH_4^+$  et la base la plus forte  $PO_4^{3-}$ , la réaction prépondérante est donc



E.I.	0,1	0,1	0	0
E.F.	0,1 - x	0,1 - x	x	x

La constante de réaction vaut  $K = K_3/K_2 = 10^{2,9} = 794$ , la réaction est donc assez favorisée, et on peut la supposer totale, soit  $x_{eq} = 0,1$ . On a donc à l'équilibre

$$[NH_3] = [HPO_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [NH_4^+] = [PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{x_{eq}^2}{K}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le  $pH$  s'obtient donc indifféremment avec une des deux formules suivantes  $pH = pK_{a3} + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right) = pK_{a4} + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = 10,7$ .

La même formule permet de trouver les concentrations manquantes, car  $pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right)$  soit

$$[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}] \cdot 10^{pK_{a2}-pH} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Et enfin  $pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}\right)$  soit

$$[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-] \cdot 10^{pK_{a1}-pH} = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

## Exercice 3 : Titrage pH-métrique (305)

1. La forme basique de l'amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$  est prédominante à  $pH$  élevé, alors que la forme acide  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  est prédominante à  $pH$  faible, ce qui permet d'identifier les deux courbes. La distribution des espèces, le  $pH$  et le  $pK_a$  du couple sont reliés par la relation

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[C_nH_{2n+1}NH_2]}{[C_nH_{2n+1}NH_3^+]}\right)$$

Et en particulier lorsque  $[C_nH_{2n+1}NH_2] = [C_nH_{2n+1}NH_3^+]$  alors

$$pH = pK_a$$

Par lecture des courbes de distribution et du  $pH$  lorsque les deux formes sont en même proportion, on lit graphiquement  $pK_a = 10,7$ .

2. La réaction de titrage s'écrit  $C_nH_{2n+1}NH_2 + H_3O^+ \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_3^+ + H_2O$  de constante d'équilibre  $K = \frac{[C_nH_{2n+1}NH_3^+]}{[C_nH_{2n+1}NH_2][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{10,7}$ . Elle est donc quantitative, et peut servir de réaction support à un titrage.
3. Initialement, seule la forme basique de l'amine est présente en solution : il est donc normal que le  $pH$  soit élevé. Réciproquement, en fin de titrage, un large excès d'acide chlorhydrique a été versé, si bien que le

$pH$  est faible. Il y a un saut dans la courbe  $pH = f(V)$  au voisinage de l'équivalence car les espèces prédominantes changent au sein des couples.

- Le meilleur indicateur coloré pour repérer l'équivalence est celui dont la zone de virage est située le plus au milieu possible du saut de  $pH$ , car c'est lui qui donnera le changement de couleur le plus net. Il s'agit ici du bleu de bromothymol.
- Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction de dosage, lorsque l'équivalence est atteinte, la quantité de matière versée en  $H^+$  est égale à la quantité de matière initiale en amine  $n_0$ , soit  $c_A V_E = n_0$ . La quantité de matière d'amine n'est pas connue, mais sa masse  $m$  l'est, donc en faisant intervenir sa masse molaire  $M$ ,  $c_A V_E = \frac{m}{M}$  d'où  $M = \frac{m}{c_A V_E}$ .

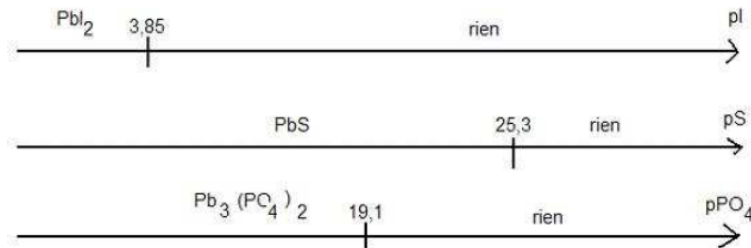
La masse molaire s'exprime alors en fonction de l'entier  $n$  cherché par

$$M = nM_C + (2n + 3)M_H + M_N$$

$$\text{Alors } n = \frac{1}{M_C + 2M_H} \left( \frac{m}{c_A V_E} - 3M_H - M_N \right) = 4$$

### Exercice 4 : Précipités (309, 310)

- $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2 (s)$  de constante  $K_I = [Pb^{2+}][I^-]^2$   
 $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS (s)$  de constante  $K_I = [Pb^{2+}][S^{2-}]$   
 $3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-} = Pb_3(PO_4)_2 (s)$  de constante  $K_I = [Pb^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$
- On obtient l'apparition du précipité quand le quotient de réaction vaut tout juste le produit de solubilité, soit  $[I^-] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[S^{2-}] = 5 \cdot 10^{-26} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[PO_4^{3-}] = 7,97 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Les trois diagrammes doivent être tracés sur des axes différents puisque les ligands sont différents.



### Exercice 5 : Courbes de distribution (311)

- La courbe 1 correspond au  $pH$  en fonction du volume versé (échelle de gauche); les autres courbes correspondent aux différentes espèces liées à l'acide  $H_3PO_4$ :  $H_3PO_4$  correspond à la courbe 5,  $H_2PO_4^-$  à la courbe 4,  $HPO_4^{2-}$  à la courbe 3 et  $PO_4^{3-}$  à la courbe 2. Sur la première partie de la courbe, on constate une rupture brutale de la courbe qui correspond à la disparition de  $H_3PO_4$  et également (ce qui explique la rupture) à l'apparition de  $Ag_3PO_4$ . On retrouve une seconde rupture brutale due à l'apparition de  $AgOH$  et simultanément de la disparition de  $H_2PO_4^-$ . On a une troisième rupture due à la disparition du premier précipité.
- Le premier précipité apparaît pour un volume  $V_{e1} = 10 \text{ mL}$ , on a alors tout juste  $K_{s1} = [Ag^+]_1^3 [PO_4^{3-}]_1$ . Avant l'apparition, l'argent n'est que sous la forme d'ion, donc  $[Ag^+]_1 = C_0$ . On sait aussi que  $[H_2PO_4^-]_1 = 100\% C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour trouver  $[PO_4^{3-}]_1$ , on écrit que  $K_{a2}K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}]_1 [H_3O^+]_1^2}{[H_2PO_4^-]_1}$  soit  $2pH = pK_{a2} + pK_{a3} + \log \left( \frac{[PO_4^{3-}]_1}{[H_2PO_4^-]_1} \right)$ . On a  $pH = 4,5$  soit numériquement  $[PO_4^{3-}]_1 = [H_2PO_4^-]_1 10^{2pH - pK_{a2} + pK_{a3}} = 10^{-2 + 2pH - pK_{a2} + pK_{a3}} = 10^{-12,6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $K_{s1} = C_0^3 [PO_4^{3-}]_1 = 10^{-18,6}$  et  $pK_{s1} = 18,6$ . Pour le second cas, on se place au début de l'apparition du précipité, à la seconde équivalence, et on a  $K_{s2} = [Ag^+]_2 [OH^-]_2$ . Le  $pH$  vaut 10,5 ce qui donne  $[OH^-] = 10^{-3,5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour trouver  $[Ag^+]_2$ , on sait que l'on a  $K_{s1} = [Ag^+]_2^3 [PO_4^{3-}]_2$ , et on trouve cette fois-ci  $[PO_4^{3-}]_2$  en écrivant que  $pH = pK_{a3} + \log \left( \frac{[PO_4^{3-}]_2}{[HPO_4^{2-}]_2} \right)$  ce qui est pratique car on sait ici que  $[HPO_4^{2-}]_2 = 0,65 C_0$  d'après la courbe (les 35% restants étant « contenus » dans le complexe). Numériquement, on a alors  $[PO_4^{3-}]_2 = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $[Ag^+]_2 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et enfin  $K_{s2} = 4,8 \cdot 10^{-9}$  et  $pK_{s2} = 8,3$ .

