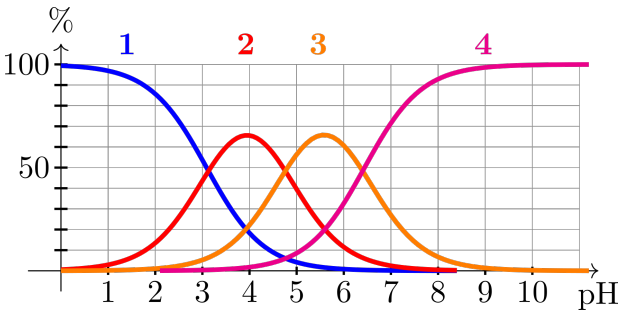
Correction du TD d'application

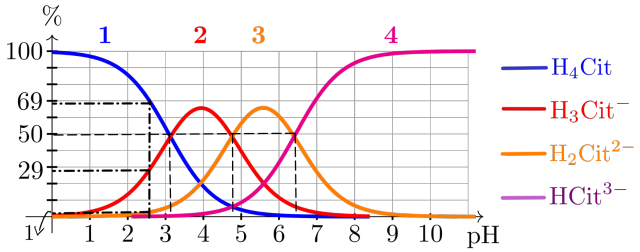
I Exploitation de courbes de distribution

L'acide citrique $C_6H_8O_7$ est présent dans le jus de citron. C'est un tétra-acide noté H_4Cit, dont la 4^e acidité n'est pas observée dans l'eau. Les courbes représentées représentent le pourcentage de chacune des espèces lorsque le pH varie.



1) Associer à chaque courbe l'espèce correspondante.

Réponse



◇

2) Déterminer par lecture graphique les pK_A des trois premières acidités.

Réponse

$$pK_{A,1} \approx 3 \quad ; \quad pK_{A,2} \approx 4{,}8 \quad ; \quad pK_{A,3} \approx 6{,}4$$

◇

3) Le pH mesuré d'un jus de citron est de 2,5. Donner sa composition en terme de pourcentage de chaque espèce.

Réponse

$$\alpha(H_4Cit) \approx 69\% \quad ; \quad \alpha(H_3Cit^-) \approx 29\% \quad ; \quad \alpha(H_2Cit^{2-}) \approx 2\%$$

◇

II Diacide fort

On considère une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $c_0 = 0{,}010\,\text{mol·L}^{-1}$.

1) En considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort, calculer le pH de la solution.

Réponse

Un acide fort a une réaction totale avec l'eau :

Équation		$H_2SO_{4(aq)}$	+ $H_2O_{(l)}$	→ $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	+ $2H_3O^+_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c_0	excès	0	0
Final	$x_f = x_{max}$	0	excès	c_0	$2c_0$

Ainsi, $[H_3O^+]_{eq} = 2c_0 \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = -\log(2c_0/c^\circ)} \Rightarrow \underline{\text{pH} = 1{,}7}$

◇

2) En réalité, la première acidité de l'acide sulfurique est forte, et la seconde a un $pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1{,}9$. Déterminer le pH en tenant compte de cette modification.

Réponse

Seule la première réaction $H_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} = HSO_4^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ est totale, ce qui donne $[H_3O^+] = c_0 = [HSO_4^-{}_{(aq)}]$. On part de cet état pour la seconde :

Équation		$HSO_4^-{}_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ →	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c_0	excès	0	c_0
Final	$x_f = x_{eq}$	$c_0 - x_{eq}$	excès	x_{eq}	$c_0 + x_{eq}$

On calcule avec $K_A = 10^{-1,9}$:

$$K_A = \frac{x_{eq}(c_0 + x_{eq})}{(c_0 - x_{eq})c^\circ} \Leftrightarrow x_{eq}^2 + x_{eq}(c_0 + c^\circ K_1) - c_0 c^\circ K_A = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = (c_0 + c^\circ K_A)^2 + 4K_A c_0 c^\circ$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{eq,\pm} = \frac{-(c_0 + c^\circ K_A) \pm \sqrt{\Delta}}{2}}$$

$x_+ > 0 \Rightarrow$ $\underline{x_{eq} = 4{,}6 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}}$

Or, $\boxed{\text{pH} = -\log\left(\frac{c_0 + x_{eq}}{c^\circ}\right)} \Rightarrow \underline{\text{pH} = 1{,}8}$

Ce qui reste globalement acide fort.

◇

III États d'équilibres et stabilité

L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible, qui intervient dans les couples HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} de $pK_A = 12{,}3$. On l'introduit en solution aqueuse à la concentration initiale $c_0 = 1 \times 10^{-1}\,\text{mol·L}^{-1}$.

1) Déterminer la composition du système à l'équilibre, ainsi que le pH.

Réponse

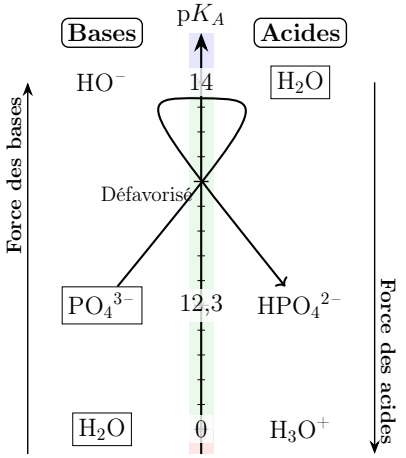


Figure TM4 et 5.1 – Échelle pK_A

Pour trouver la réaction en jeu, on trace l'échelle de pK_A. La réaction prépondérante est celle entre la base la plus forte, PO_4^{3-}, et l'acide le plus fort, ici l'eau. Ainsi :

Équation		$PO_4^{3-}{}_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$	→$HPO_4^{2-}{}_{(aq)}$ +	$HO^-_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c_0	excès	0	0
Final	$x_f = x_{eq}$	$c_0 - x_{eq}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

Réaction défavorisée (γ) : $K^\circ = 10^{pK_a - pK_e} = 10^{-1,7}$; or

$$K^\circ = \frac{x_{eq}^2}{(c_0 - x_{eq})c^\circ} \Leftrightarrow x_{eq}^2 + K^\circ c^\circ x_{eq} - K^\circ c^\circ c_0 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = (K^\circ c^\circ)^2 + 4K^\circ c^\circ c_0 \quad \text{et} \quad x_{eq,\pm} = -\frac{K \pm \sqrt{\Delta}}{2} \Rightarrow \begin{cases} x_{eq,-} = -5{,}6 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} \\ x_{eq,+} = 3{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} \end{cases}$$

La réaction étant en sens direct forcément (pas de réactifs au début), on prend la solution positive, et ainsi

$$\underline{x_{eq} = 3{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

Soit $[PO_4^{2-}]_{eq} = 6{,}3 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$; $[HPO_4^{2-}]_{eq} = 3{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} = [HO^-]_{eq} \Leftrightarrow \text{pH} = 12{,}8$

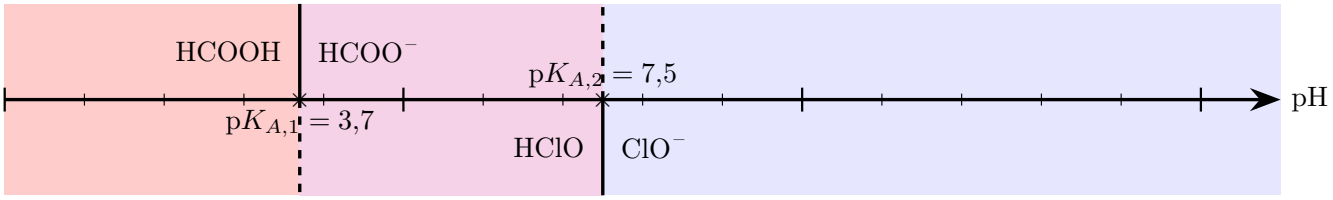
◇

On considère ensuite les couples acido-basiques suivants :

$$\mathrm{p}K_{A,1}\left(\mathrm{HCOOH/HCOO^-}\right) = 3{,}7 \qquad \mathrm{p}K_{A,2}\left(\mathrm{HClO/ClO^-}\right) = 7{,}5$$

2) Tracer un diagramme de prédominance contenant les domaines des 4 espèces à considérer.

Réponse



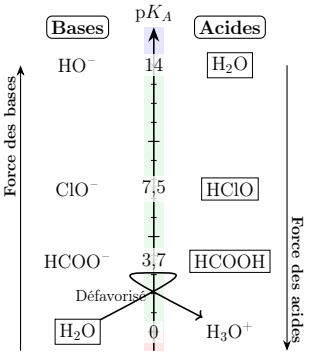
◇

3) Déterminer si deux mélanges suivants sont stables (aucune réaction quantitative n'a lieu) :

a – $n_{\mathrm{HCOOH},0} = 1\,\mathrm{mol}$ et $n_{\mathrm{HClO},0} = 1\,\mathrm{mol}$ dans $V = 1\,\mathrm{L}$

Réponse

Les deux acides ont des domaines joints, ils ne peuvent donc **pas** réagir totalement entre eux. S'il y a une réaction, ça sera avec l'eau comme base ; or, les deux acides sont faibles donc leurs réaction avec l'eau sont limitées. On peut s'en convaincre avec une échelle en $\mathrm{p}K_A$: réaction prépondérante défavorisée, mélange stable.

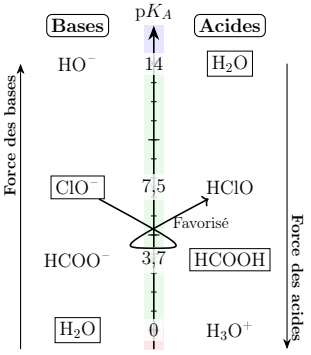


◇

b – $n_{\mathrm{ClO}-,0} = 1\,\mathrm{mol}$ et $n_{\mathrm{HCOOH},0} = 1\,\mathrm{mol}$ dans $V = 1\,\mathrm{L}$

Réponse

$\mathrm{ClO^-}$ et HCOOH ont des domaines disjoints. Ils peuvent donc réagir quantitativement (i.e. totalement) ensemble, selon la valeur de K. Ici, on trouve $K = 10^{|\Delta \mathrm{p}K_A|}$ puisque réaction favorisée/domaines disjoints/γ direct, soit $\boxed{K = 10^{3,8} > 10^3}$
La réaction sera donc totale, et le **mélange n'est pas stable**.



◇

IV Acide carbonique

On considère l'acide carbonique, un diacide ($\mathrm{p}K_{A,1} = 6{,}4$ et $\mathrm{p}K_{A,2} = 10{,}3$) dans l'eau.

1) Écrire les équilibres liant les espèces des couples $\mathrm{H_2CO_3/HCO_3^-}$ et $\mathrm{HCO_3^-/CO_3^{2-}}$

Réponse

$K_{A,1}$ $\quad \mathrm{H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$ (1)

$K_{A,2}$ $\quad \mathrm{HCO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$ (2)

◇

2) Exprimer les constantes d'acidité associées aux deux couples en fonction de concentrations à l'équilibre.

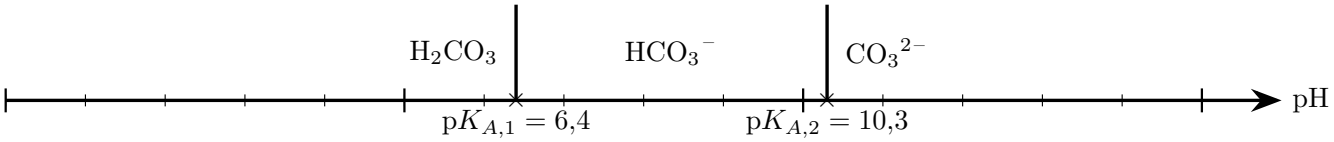
Réponse

$$K_1 = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{HCO_3^-}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{H_2CO_3}]_{\mathrm{eq}}c^\circ} \qquad \text{et} \qquad K_1 = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{CO_3^{2-}}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{HCO_3^-}]_{\mathrm{eq}}c^\circ}$$

◇

3) Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.

Réponse



◇

4) Écrire la réaction entre H_2CO_3 et CO_3^{2-}. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?

Réponse

Par différence, on trouve :

K_3 $\quad H_2CO_{3(aq)} + {CO_3}^{2-}{}_{(aq)} = 2\,{HCO_3}^-{}_{(aq)} \quad (3) = (1) - (2)$

$$\Rightarrow \boxed{K_3 = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}}} \Leftrightarrow \underline{K_3 = 10^{3,9}}$$

◇

5) Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions S_1, S_2 et S_3 caractérisées par :

a) $\text{pH}_{S_1} = 3$ b) $[H_3O^+]_{S_2} = 1 \times 10^{-8}\,\text{mol·L}^{-1}$ c) $[HO^-]_{S_3} = 1 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$

Réponse

a) Si pH = 3, H_2CO_3 prédomine ;

b) Si $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-8}\,\text{mol·L}^{-1}$, alors pH = 8 et ${HCO_3}^-$ prédomine ;

c) Si $[HO^-] = 1 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$, alors $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-12}\,\text{mol·L}^{-1}$ puisque d'après le produit ionique de l'eau on a

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c^{\circ 2}} = 10^{-14}$$

D'où pH = 12 et ${CO_3}^{2-}$ prédomine.

◇

À retenir

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$$

V Solubilités dans l'eau pure de différents précipités

Déterminer la solubilité dans l'eau pure s de chacun des composés ci-dessous, en supposant que les ions formés lors de la dissociation des solides ne réagissent pas avec l'eau et que l'ion Zn^{2+} apparaît dans chaque dissolution.

1) $ZnCO_{3(s)}$ de $pK_{s,1} = 10{,}8$.

Réponse

On trouve

$$c^{\circ 2} K_s = [Zn^{2+}]_{eq}[{CO_3}^{2-}]_{eq} \Leftrightarrow c^{\circ 2} K_s = s^2$$

$$\Leftrightarrow \boxed{s = c^\circ \sqrt{K_s}} \Rightarrow \underline{s = 3{,}98 \times 10^{-6}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

◇

2) $Zn(CN)_{2(s)}$ de $pK_{s,2} = 12{,}6$.

Réponse

On trouve

$$c^{\circ 3} K_s = [Zn^{2+}]_{eq}[CN^-]_{eq}^2 \Leftrightarrow c^{\circ 3} K_s = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$\Leftrightarrow \boxed{s = c^\circ \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}} \Rightarrow \underline{s = 3{,}97 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

◇

3) $Zn_3(PO_4)_{2(s)}$ de $pK_{s,3} = 32{,}0$.

Réponse

On trouve $c^{\circ 5} K_s = [Zn^{2+}]_{eq}^3 [{PO_4}^{3-}]_{eq}^2 \Leftrightarrow c^{\circ 5} K_s = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5$

$$\Leftrightarrow \boxed{s = c^\circ \left(\frac{K_s}{108}\right)^{1/5}} \Rightarrow \underline{s = 1{,}56 \times 10^{-7}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

◇

VI Domaine d'existence de l'hydroxyde de fer II

On considère l'hydroxyde de fer II $Fe(OH)_2$ de $pK_s = 15$.

1) Quelle est la valeur de $pOH = -\log \frac{[HO^-]}{c^\circ}$ de début de précipitation de $Fe(OH)_2$ à partir d'une solution en ions Fe^{2+} à la concentration $c_0 = 1 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$?

Réponse

Équation : $Fe^{2+}_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)} = Fe(OH)_{2(s)}$

Condition d'existence limite : $\dfrac{[Fe^{2+}]_0 [HO^-]_{lim}^2}{c^{\circ 3}} = K_s \Leftrightarrow \boxed{\dfrac{[HO^-]_{lim}}{c^\circ} = \sqrt{K_s \dfrac{c^\circ}{c_0}}}$

$\Rightarrow \underline{[HO^-]_{eq} = 3{,}2 \times 10^{-7}\,\text{mol·L}^{-1}} \Leftrightarrow \underline{pOH = 6{,}5}$

◇

2) En déduire le pH de début de précipitation.

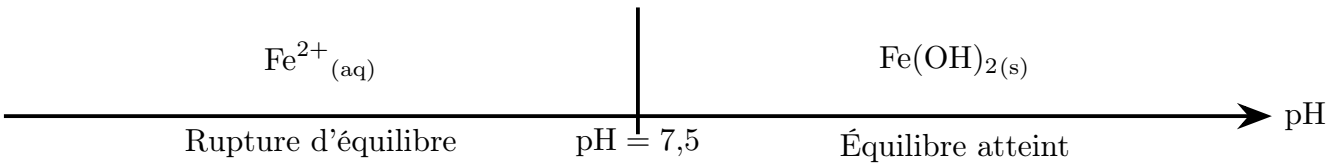
Réponse

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow pK_e = pH + pOH \Leftrightarrow \boxed{pH = pK_e - pOH} \Rightarrow \underline{pH = 7{,}5}$$

◇

3) Indiquer sur un diagramme, avec le pH en abscisse, les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et d'existence du solide.

Réponse



Le solide existe si les concentrations en ions sont suffisamment importantes. Donc, s'il y a assez des OH, on aura $Fe(OH)_{2(s)}$; en l'occurrence, c'est pour pH = 7,5 que le premier grain de solide apparaît.

◇

VII Iodure de plomb

1) Une solution contient initialement des ions Pb^{2+} à la concentration $c = 1 \times 10^{-1}\,\text{mol·L}^{-1}$, et des ions iodure I^- de même concentration. On donne $pK_s(PbI_2) = 8$.

a – Déterminer les concentrations en ions Pb^{2+} et I^- dans l'état final.

Réponse

Équation		$Pb^{2+}_{(aq)}$	+	$2I^-_{(aq)}$	=	$PbI_{2(s)}$
Initial	$\xi = 0$	cV		cV		0
Final	$\xi_f = \xi_{max}$	$cV - \xi_{max}$		$cV - 2\xi_{max}$		ξ_{max}

$$K^\circ = \frac{1}{K_s} = 10^8 \quad \text{et} \quad Q_{r,i} = \frac{c^{\circ 3}}{c^3} = 10^3 \ll 10^8$$

La réaction se fait donc dans le **sens direct** et est **totale**. On suppose donc que l'état final est $\xi_\text{f} = \xi_\text{max}$, et on cherche ξ_max :

$$\begin{cases} cV - \xi_\text{max} = 0 \\ cV - 2\xi_\text{max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_\text{max} = cV \\ \xi_\text{max} \ \frac{cV}{2} \end{cases} \Rightarrow \boxed{\xi_\text{max} = \frac{cV}{2}}$$

Ainsi $$\boxed{n_{\text{PbI}_2,\text{f}} = \frac{cV}{2} \quad ; \quad [\text{I}^-]_\text{f} = \varepsilon \quad ; \quad [\text{Pb}^{2+}]_\text{f} = \frac{c}{2}}$$

Important

On vérifie l'hypothèse de totalité en calculant ε :

$$K = \frac{c^{\circ 2}}{\varepsilon \frac{c}{2}} \Leftrightarrow \varepsilon = \frac{2}{Kc} = 2 \times 10^{-7}\,\text{mol}\cdot^{-1} \ll \frac{c}{2}$$

C'est bien vérifié ✔ !

◇

b – Même question si $c = 2 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Réponse

$$c = 2 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad Q_{r,i} = 1{,}25 \times 10^{14} > K^\circ$$

On devrait donc aller dans le sens indirect, ce qui n'est pas possible : le système n'évolue pas.

◇

2) a – Déterminer la solubilité de l'iodure de plomb dans de l'eau pure.

Réponse

1

Équation		$\text{PbI}_{2(\text{s})}$	=	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$2\text{I}^-_{(\text{aq})}$
Initial	$\xi = 0$	n		0		0
Final	$\xi_f = \xi_\text{eq}$	$n - \xi_\text{eq}$		ξ_eq		$2\xi_\text{eq}$

2 Par définition, $$n_{\text{dis,max}} = \xi_\text{eq} = sV \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_\text{eq} = s \\ [\text{I}^-]_\text{eq} = 2s \end{cases}$$

3 Or, $$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_\text{eq} \times [\text{I}^-]^2_\text{eq}}{c^{\circ 3}} = 4\left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3$$

$$\Rightarrow \boxed{s = c^\circ \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{4}\right)^{1/3}} \quad \Rightarrow \quad \underline{s = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0{,}92\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

◇

b – Même question dans une solution d'iodure de sodium (Na^+,I^-) de concentration $c = 1 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réponse

1

Équation		$\text{PbI}_{2(\text{s})}$	=	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$2\text{I}^-_{(\text{aq})}$
Initial	$\xi = 0$	n		0		cV
Final	$\xi_f = \xi_\text{eq}$	$n - \xi_\text{eq}$		ξ_eq		$cV + 2\xi_\text{eq}$

2 Par définition, $$n_{\text{dis,max}} = \xi_\text{eq} = sV \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_\text{eq} = s \\ [\text{I}^-]_\text{eq} = c + 2s \end{cases}$$

3 Or, $$c^{\circ 3} K_s = s\,(c + 2s)^2 = sc^2 + 4cs^2 + 4s^3$$

La résolution d'équation d'ordre 3 n'est pas au programme. On doit trouver une astuce nous permettant de négliger quelque chose. Ici, on peut supposer que $s \ll c$: en effet, dans le meilleur des cas avec le calcul précédent on a $s = 1{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'effet d'ion commun ne fait que baisser la solubilité, pas l'augmenter. Comme $c = 1 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, cette hypothèse est plausible.

Dans ce cas, $c + 2s \approx c$, et ainsi

$$K_s = sc^2 \Leftrightarrow \boxed{s = \frac{K_s}{c^2}} \Rightarrow \underline{s = 1{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Ce qui vérifie par la même occasion l'hypothèse.

◇