

TD19 : Acides-bases, précipitation – corrigé

Exercice 1 : ACIDE ÉTHANOÏQUE

- L'acide éthanoïque est un acide faible car il n'est pas totalement dissocié dans l'eau, s'il l'était on aurait $[H_3O^+] = c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ et dans ce cas on aurait $pH = -\log(c) \approx 2,7 < 3,9$.
- $CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$
- Comme le pH est très inférieur à 7, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau et on a le tableau d'avancement suivant :

	CH_3COOH	+	H_2O	\longrightarrow	CH_3COO^-	+	H_3O^+
init.	$c \times V$		∞		0		0
fin.	$c \times V - \xi_f$		∞		ξ_f		ξ_f

La valeur du pH mesurée donne la concentration de H_3O^+ à l'équilibre et donc $\xi_f : -\log(\xi_f/V) = 3,9$. L'avancement volumique final de la réaction est $\xi_f/V = 10^{-3,9} \approx 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. La constante d'acidité de l'acide éthanoïque est $K_A = \frac{\xi_f^2}{c - \xi_f/V} \approx 9 \times 10^{-6}$

Exercice 2 : INFLUENCE DE LA DILLUTION

- $HF + H_2O \longrightarrow F^- + H_3O^+$
- On établit le tableau d'avancement volumique associé à la réaction ci-dessus (en négligeant l'autoprotolyse de l'eau) :

	HF	+	H_2O	\longrightarrow	F^-	+	H_3O^+
init.	c_1		∞		0		0
fin.	$c_1 - \xi_{vf}$		∞		ξ_{vf}		ξ_{vf}

- Pour déterminer le pH il faut trouver ξ_{vf} et donc résoudre l'équation : $\frac{\xi_{vf}^2}{c_1 - \xi_{vf}} = 10^{-3,2}$. On trouve $\xi_{vf} \approx 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. Soit $pH = -\log(7,6 \times 10^{-3}) \approx 2,1$
- La concentration devient $c_2 = c_1/10 = 0,01 \text{ mol/l}$. On résout la même équation que dans la question précédente et on trouve $\xi_{vf} \approx 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ et $pH \approx 2,7$
 - Si la dilution n'avait pas d'effet sur l'avancement de la réaction, diviser la concentration en acide par 10 reviendrait à augmenter le pH de 1. Or on remarque que le pH n'augmente que de 0,6, ce qui signifie que lors de la dilution des ions H_3O^+ sont créés et donc la dilution a tendance à augmenter l'avancement final de la réaction.

Exercice 3 : DISSOLUTION DE L'ACIDE PROPANOÏQUE

C'est presque le même exercice que le précédent !

- On établit le tableau d'avancement de la réaction de l'acide avec l'eau :

	C_2H_3COOH	+	H_2O	\longrightarrow	$C_2H_3COO^-$	+	H_3O^+
init.	C		∞		0		0
fin.	$C - \xi_{vf}$		∞		ξ_{vf}		ξ_{vf}

Pour déterminer ξ_{vf} on doit résoudre l'équation : $\frac{\xi_{vf}^2}{c_1 - \xi_{vf}} = 10^{-4,87}$. On trouve $\xi_{vf} \approx 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. Le taux de dissociation est $x = \xi_{vf}/C = 3,6\%$, il est faiblement dissocié.

- Le pH de la solution est $pH = -\log(\xi_{vf}) \approx 3,44$

Exercice 4 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

- Diagrammes de prédominance :



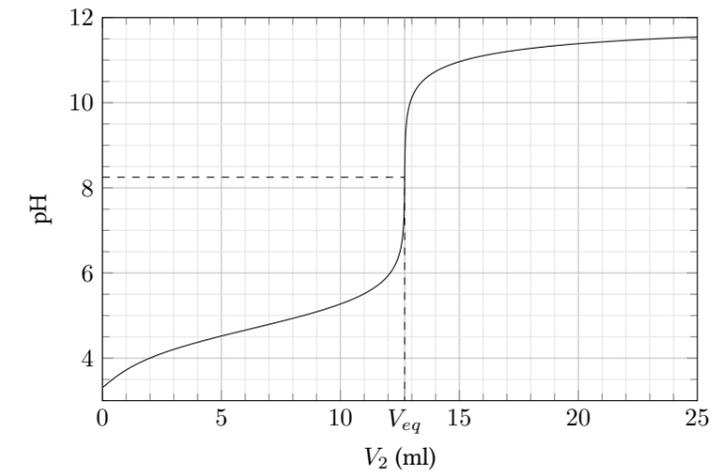
- Les deux espèces chimiques mises en solution ont des domaines de prédominance disjoints. Elles ne peuvent pas être simultanément prédominantes.
 - Le système va se transformer suivant la réaction : $HNO_2 + CH_3NH_2 \longrightarrow NO_2^- + CH_3NH_3^+$
 - La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{10,7-3,3} = 10^{7,4} \approx 2,51 \times 10^7$
- Tableau d'avancement :

	HNO_2	+	CH_3NH_2	\longrightarrow	NO_2^-	+	$CH_3NH_3^+$
init.	C_1V_1		C_2V_2		0		0
fin.	$C_1V_1 - \xi_f$		$C_2V_2 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

Comme $C_1V_1 = C_2V_2 = CV$, on peut écrire à l'équilibre : $\frac{\xi_f^2}{(CV - \xi_f)^2} = K$ d'où $\frac{\xi_f}{CV - \xi_f} = \sqrt{K}$. Soit enfin $\xi_f = CV \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 0,9998 \times CV \approx CV = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

La réaction peut donc être considérée comme totale (on aurait pu le deviner car $K > 10^4$)

Exercice 5 : DOSAGE DU VINAIGRE



- L'équation de la transformation chimique étudiée est : $CH_3COOH + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$
- Le quotient de cette réaction est $Q_r = \frac{[CH_3COO^-]c_0}{[HO^-][CH_3COOH]}$. Dans l'état d'équilibre on a $Q_r = K$ où K est la constante d'équilibre du système. À l'équilibre, on a également $\frac{1}{c_0} [H_3O^+][HO^-] = K_e$, on en déduit qu'à l'équilibre $[HO^-]/c_0 = K_e c_0/[H_3O^+]$. La constante d'équilibre de la réaction étudiée est donc :

$$K = \frac{1}{K_e} \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{c_0[CH_3COOH]} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{-pK_A + pK_e} = 10^{9,2} \quad (1)$$

La valeur de K ne dépend évidemment pas de la composition initiale du système.

- Le point d'équivalence est caractérisé par un saut de pH, on le détermine graphiquement (par exemple par la *méthode des tangentes*) on trouve $v_{eq} \approx 12,7 \text{ ml}$. En notant c la concentrations en acide éthanoïque du vinaigre, on a la relation

$$\frac{c}{10} V_1 = c_2 v_{eq} \quad \text{d'où} \quad c = 10 \frac{c_2 v_{eq}}{V_1} \approx 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol/l} \quad (2)$$

- Si on se place à $V_2 = v_{eq}/2$. On a introduit une quantité d'ions HO^- suffisante pour consommer la moitié de l'acide éthanoïque initialement présent. On aura donc dans ce cas $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ et $pH = pK_A = 4,8$. Cela correspond plutôt bien à la valeur lue sur la courbe de dosage à la demi-équivalence ($pH \approx 5$).

Exercice 6 : DISSOLUTION DU PHOSPHATE DE CALCIUM

- L'équation de dissolution du phosphate de calcium dans l'eau est : $Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$
- À saturation, on peut dissoudre $m = 7,30 \text{ g}$ de phosphate de calcium ce qui correspond à $n = \frac{m - m'}{M} \approx 2,35 \times 10^{-2} \text{ mol}$. À l'équilibre on a donc $n_{Ca^{2+}} = 3n$ et $n_{PO_4^{3-}} = 2n$. Donc finalement la constante d'équilibre est $K = \frac{1}{c_0^5} [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 \approx 3,71$

Exercice 7 : DISSOLUTION DU SEL DE CUISINE

L'équation de dissolution du sel de cuisine est $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ à saturation, on a $\frac{1}{c_0} [Na^+][Cl^-] = x^2 = K_s$. Donc la quantité de matière de NaCl que l'on peut dissoudre dans l'eau est $x = 6,24 \text{ mol}$ soit $m \approx 365,3 \text{ g}$