

ELEMENTS de CORRECTION du DS de Chimie n°7

Problème 1 : Titrage d'une solution d'acide sulfurique (/23)

A. Titrage pH-métrique et conductimétrique

1. (2) $C_c = \frac{n(H_2SO_4)}{V} = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4).V} = \frac{0,98.p_c.V}{M(H_2SO_4).V} = \frac{0,98.p_c}{M(H_2SO_4)} = \frac{0,98.1,84.10^3}{(2 + 32 + 16.4)} = 18 \text{ mol.L}^{-1}$

2. (1) On mesure la différence de potentiel entre une **électrode de verre** indicatrice du pH et une **électrode de référence** (au calomel saturée par exemple).

3. (1) Avant tout ajout de la solution titrante, la solution contient des ions H_3O^+ et des ions HSO_4^- en concentration C_A car H_2SO_4 est un acide fort.

4. (1) La courbe 1 représente le **pH**, la courbe 2 $\%SO_4^{2-}$ et la courbe 3 est $\%HSO_4^-$

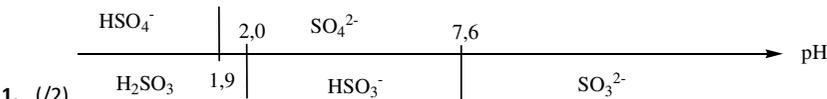
5. (3) Les réactions de dosage s'écrivent :



A l'équivalence, on dose simultanément H_3O^+ et HSO_4^- car le rapport des deux constantes précédentes $K_1^\circ/K_2^\circ < 10^2$

6. (2) $n(HO^-) = 2n(H_2SO_4)$ $2 C_A.V_0 = C_B.V_e$ d'où $C_A = 0,50 \text{ mol.l}^{-1}$

B. Titrage d'un mélange d'acides : acide sulfurique et dioxyde de soufre dissous dans l'eau



Remarque: ne pas faire apparaître les $pH < 0$ ou > 14

2. (5) Le rouge de chlorophénol ayant sa zone de virage comprise dans le domaine de prédominance de HSO_3^- et de SO_4^{2-} , les trois réactions suivantes ont eu lieu à la première équivalence :



$K_1^\circ/K_2^\circ < 10^4$ et $K_2^\circ/K_3^\circ < 10^4$ donc les 3 acidités donnent lieu à un unique saut de pH.

Remarque : pour ne pas oublier les H_3O^+ il suffisait de faire un bilan des espèces comme on en a l'habitude...

3. (3) En présence de rouge de crésol, dont la zone de virage est comprise dans le domaine de prédominance de SO_3^{2-} , on dose toutes les acidités : les trois précédentes et également l'hydrogénosulfite selon l'équation suivante :



4. (3) On traduit les deux équivalences :

$n(H_3O^+)_i + n(HSO_4^-)_i + n(H_2SO_3)_i = n(OH^-)_{\text{versé à eq 1}}$ soit $(2 C_1 + C_2)V_0 = C_B V_{E1}$
 $n(HSO_3^-)_{\text{formé à eq 1}} = n(H_2SO_3)_i = n(OH^-)_{\text{versé à eq 2 depuis eq 1}}$ soit $C_2 V_0 = C_B (V_{E2} - V_{E1})$

Numériquement $C_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

PROBLEME n°2 : Le cuivre en solution aqueuse (/17)

1.a. (1) La base conjuguée de $Cu(H_2O)_6^{2+}$ est $[Cu(OH)(H_2O)_5]^+$

b. (1) $Cu(H_2O)_6^{2+} + H_2O = [Cu(OH)(H_2O)_5]^+ + H_3O^+$

c. (2) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau (puisque le pH est inférieur à 6,5, on peut négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$) et en considérant que l'acide est peu dissocié (à vérifier), $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$

(démonstration : voir cours)

$pK_a = 2pH + \log c = 7,2$

On a bien $pH < pK_a - 1$: l'acide est donc peu dissocié.

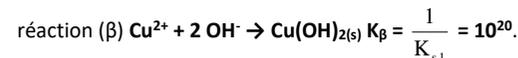
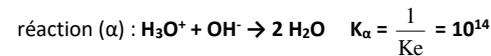
2.a. (3) Lors du début de la précipitation de $Cu(OH)_{2(s)}$, on peut considérer que K_{s1} est vérifié et que de plus, $[Cu^{2+}] = C_0$.

Donc $K_{s1} = [Cu^{2+}].[OH^-]^2$ soit $[H_3O^+] = K_e \cdot \sqrt{\frac{[Cu^{2+}]}{K_{s1}}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH de précipitation demandé est donc **pH = 5,0**.

b. (1) Lorsque $Cu(OH)_{2(s)}$ précipite à $pH = 5$, la base conjuguée $[Cu(H_2O)_5OH]^+$ de $Cu(H_2O)_6^{2+}$ est très minoritaire par rapport à cet acide $Cu(H_2O)_6^{2+}$ puisque c'est seulement à partir de $pH = pK_a - 1 = 6,2$ que sa concentration commence à prendre de l'importance. On pourra donc négliger l'acidité de l'ion cuivre II hydraté pour l'étude de la précipitation de $Cu(OH)_{2(s)}$.

3.a. (3) Les deux réactions sont :



b. (1) Le point anguleux indique la formation d'un précipité, la réaction (β) commence donc à la première équivalence. On peut voir également que pour que la réaction (β) se fasse, il faut que le produit $[Cu^{2+}].[OH^-]^2$ atteigne la valeur de K_{s1} .

La réaction (α) se fait donc en premier.

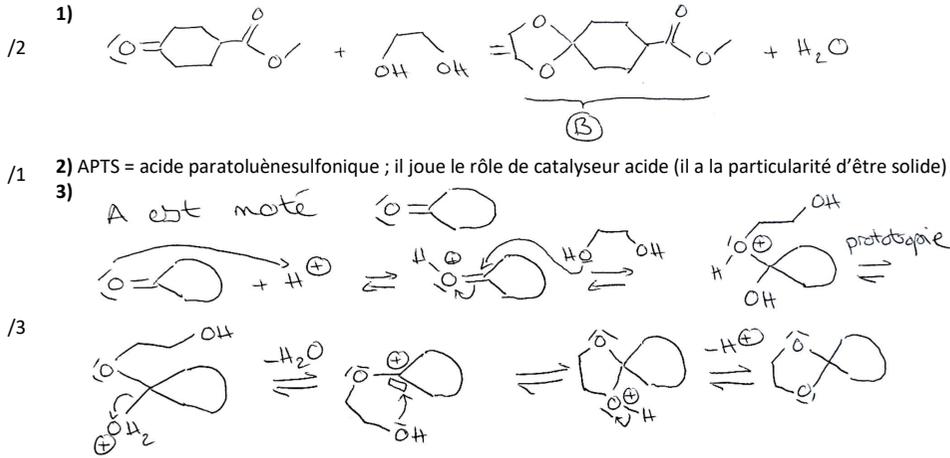
c. (1) $V_{\text{éq}\alpha} = 10 \text{ mL}$ et $V_{\text{éq}\beta} = 20 \text{ mL}$.

d. (2) A l'équivalence 1 : $n(H_3O^+)_i = n(OH^-)_{\text{versé}}$ soit $C_1.V_0 = C_{OH^-}.V_{\text{éq}\alpha}$ et $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui concorde avec le pH initial si on tient compte de l'activité et non de la concentration en ions H_3O^+ (en effet la solution n'étant pas assez diluée, on ne peut assimiler activité et concentration)).

A l'équivalence 2 : $n(Cu^{2+})_i/2 = n(OH^-)_{\text{versé}}$ depuis eq1 soit $\frac{C_2.V_0}{2} = C_{OH^-}.(V_{\text{éq}\beta} - V_{\text{éq}\alpha})$ en tenant compte des coefficients stœchiométriques des réactifs et $C_2 = 5,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

e. (2) Si on prend comme point le début de la précipitation de $Cu(OH)_{2(s)}$, soit $pH = 4,8$, $[OH^-] = 10^{-9,2}$ Alors $[Cu^{2+}] = \frac{C_2}{2} = 2,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le solide étant présent, on a : $K_s = [Cu^{2+}].[OH^-]^2 = 9,95.10^{-21} \approx 10^{-20}$.



PROBLEME n°4 :

1) HO⁻ est un très mauvais groupe partant. La substitution nucléophile par I⁻ n'est pas possible sans activation électrophile préalable

