

# TEST24 - Chimie

⚠ → Encadrer les résultats

---

1. Rappeler les critères d'une réaction de titrage et définir l'équivalence.

2. Établir la valeur du  $pH$  d'une solution d'ammoniac  $NH_3$  à la concentration initiale  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . On rappelle que :

$$pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

3. Exprimer la solubilité  $s$  de  $AgCH_3COO(s)$  en fonction de :

$$h = [H_3O^+]$$

$$K_A$$

la constante d'acidité du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ .

4. Calculer le  $pH$  de début de précipitation de l'hydroxyde  $Al(OH)_3(s)$  dont le produit de solubilité est défini via  $pK_s = 32$ , dans une solution contenant initialement des ions aluminium  $Al^{3+}$  à la concentration  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle on verse progressivement de la soude.

5. On considère l'action de  $Fe^{3+}$  sur  $Zn(s)$ . Écrire l'équation de réaction et calculer la constante d'équilibre  $K$ . On donne les potentiels standards des couples considérés :

$$E_1^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

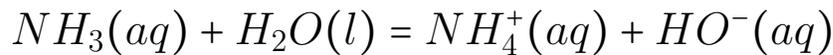
$$E_2^{\circ}(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0,76 \text{ V}$$

## Corrigé

**1.** Une réaction de titrage doit être : unique, rapide et totale.

Lors d'un titrage, l'équivalence est atteinte, lorsque l'espèce chimique à titrer et l'espèce titrante ont été mélangées dans des proportions stœchiométriques. À l'équivalence du titrage, ces deux espèces sont complètement consommées et donc leur quantité de matière est nulle. Il s'agit du changement de réactif limitant.

**2.** L'équation de réaction est :



dont la constante vaut :

$$K = \frac{K_e}{K_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$$

un tableau d'avancement amène à :

$$x^2 + KC^o x - KC^o C = 0$$

dont la résolution donne pour la seule valeur positive :

$$x = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

le tableau d'avancement nous montre que :

$$[HO^-] = x$$

or l'autoprotolyse de l'eau donne :

$$[H_3O^+][HO^-] = K_e$$

soit :

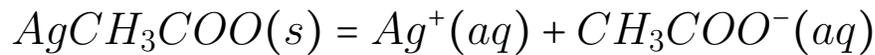
$$[H_3O^+] = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

finalement :

$$pH = 10,6$$

On remarque que ce  $pH$  est basique, ce qui est cohérent avec le fait d'ajouter une base faible dans l'eau.

**3.** On a :



de manière classique :

$$s = [Ag^+]$$

or  $CH_3COO^-$  présente des propriétés basiques et peut donner  $CH_3COOH$ , ainsi :

$$s = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

de plus :

$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_A$$

il vient :

$$s = [CH_3COO^-] \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right)$$

on a également :

$$[Ag^+][CH_3COO^-] = K_s$$

soit :

$$s = \frac{K_s}{[Ag^+]} \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right)$$

comme :

$$[Ag^+] = s$$

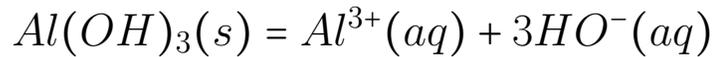
on a :

$$s = \frac{K_s}{s} \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right)$$

finalement :

$$s = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right)}$$

4. L'équation de dissolution de  $Al(OH)_3$  est :



à l'équilibre, quand le solide a précipité, on a :

$$[Al^{3+}][HO^-]^3 = K_s$$

d'où :

$$[HO^-] = \left( \frac{K_s}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3}$$

au  $pH$  de début de précipitation, on considère que le premier grain de solide apparaît, on n'a donc consommé qu'un seul ion de  $Al^{3+}$ , la concentration dans la solution est quasiment égale à la concentration initiale, soit :

$$[Al^{3+}] \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

de plus, via l'autoprotolyse de l'eau, on a, à tout instant :

$$[H_3O^+][HO^-] = K_e = 10^{-14}$$

ainsi :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \left( \frac{K_s}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3}$$

il vient finalement :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{\left( \frac{K_s}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3}}$$

et donc :

$$pH = -\log \left( \frac{K_e}{\left( \frac{K_s}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3}} \right)$$

$$pH = -\log \left( \frac{10^{-14}}{\left( \frac{10^{-32}}{0,01} \right)^{1/3}} \right)$$

on trouve alors finalement (sans calculatrice !) :

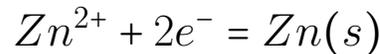
$$pH = 4$$

5. Soient les demi-équations associées aux équations de Nernst (on ne se soucie pas de l'homogénéité par souci de lisibilité ici, mais ça n'est pas rigoureux) :



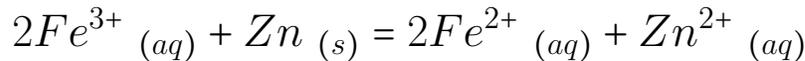
$$E_1 = E_1^o + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

et :



$$E_2 = E_2^o + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$$

l'équation de réaction est :



avec sa condition d'équilibre :

$$\frac{[Fe^{2+}]^2 [Zn^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2} = K$$

On peut écrire :

$$2E_1 = 2E_1^o + 2 \times 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

soit :

$$2E_1 = 2E_1^o + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

et :

$$2E_2 = 2E_2^o + 0,06 \log[Zn^{2+}]$$

à l'équilibre  $E_1 = E_2$  donc  $2E_1 = 2E_2$  (si si !) Soit :

$$2E_1^o + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = 2E_2^o + 0,06 \log[Zn^{2+}]$$

il vient :

$$2E_1^o - 2E_2^o = 0,06 \log \left( \frac{[Fe^{2+}]^2 [Zn^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2} \right)$$

soit :

$$2E_1^o - 2E_2^o = 0,06 \log K$$

finalement :

$$K = 10^{\frac{2(E_1^o - E_2^o)}{0,06}}$$

l'application numérique donne :

$$K = 10^{51}$$