

Equilibres chimiques en solution – DS1 – Corrigé

L'acide fluorhydrique et les ions fluorures

On confondra les notions d'activité et de concentration pour les espèces solubles ($a_X = (X) = \frac{\gamma[X]}{c^0} = [X]$).

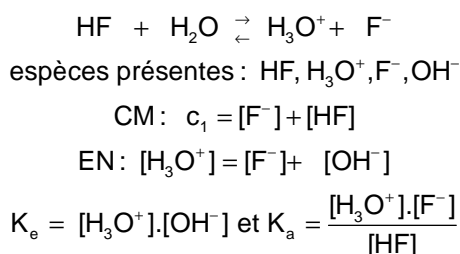
On rappelle que l'activité d'un corps condensé pur (seul dans sa phase) est égale à 1.

Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C.

Joindre la figure 1 à votre copie après y avoir porté, ainsi que sur votre copie, un code alphanumérique.

1) L'acide fluorhydrique est une solution aqueuse très corrosive et toxique de fluorure d'hydrogène, HF. L'acide fluorhydrique est un acide faible de $pK_a = 3,2$.

a) Calculer le pH d'une solution d'acide fluorhydrique à la concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La relation utilisée sera démontrée et les deux approximations faites pour l'obtenir précisées. Ces deux approximations sont-elles vérifiées ? Si l'une des (ou les deux) approximation(s) n'est (ne sont) pas vérifiée(s), reprendre la démonstration sans faire cette (ces) approximation(s).



approximations :

- 1) pH acide ($pH \leq 6,5$), $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, donc : $[H_3O^+] \approx [F^-]$
- 2) acide faible, peu dissocié, $pH \leq pK_a - 1$, $[HF] \gg [F^-]$, donc, $c_1 \approx [HF]$

$$\text{On obtient alors : } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_1} \text{ soit } pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_1) = 2,6$$

La seconde approximation n'est pas vérifiée.

$$c_1 = [F^-] + [HF] \approx [H_3O^+] + [HF]$$

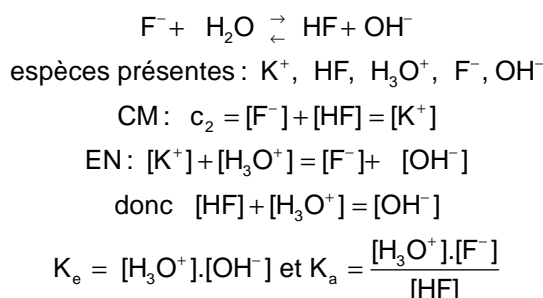
$$\text{On obtient alors : } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_1 - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_1 = 0$$

$$\Delta = K_a^2 + 4K_a c_1$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{\Delta}}{2} \text{ et } pH = 2,65$$

b) Calculer le pH d'une solution de fluorure de potassium KF à la concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (sel totalement soluble à cette concentration). La relation utilisée sera démontrée et les deux approximations faites pour l'obtenir précisées. Ces deux approximations sont-elles vérifiées ? Si l'une des (ou les deux) approximation(s) n'est (ne sont) pas vérifiée(s), reprendre la démonstration sans faire cette (ces) approximation(s).



approximations :

1) pH basique ($\text{pH} \geq 7,5$), $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

donc : $[\text{OH}^-] \approx [\text{HF}]$

2) base faible, peu protonnée, $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$, $[\text{F}^-] \gg [\text{HF}]$

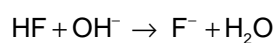
donc, $c_2 \approx [\text{F}^-]$

On obtient alors : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].c_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2.c_2}{K_e}$ soit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c_2) = 7,6$

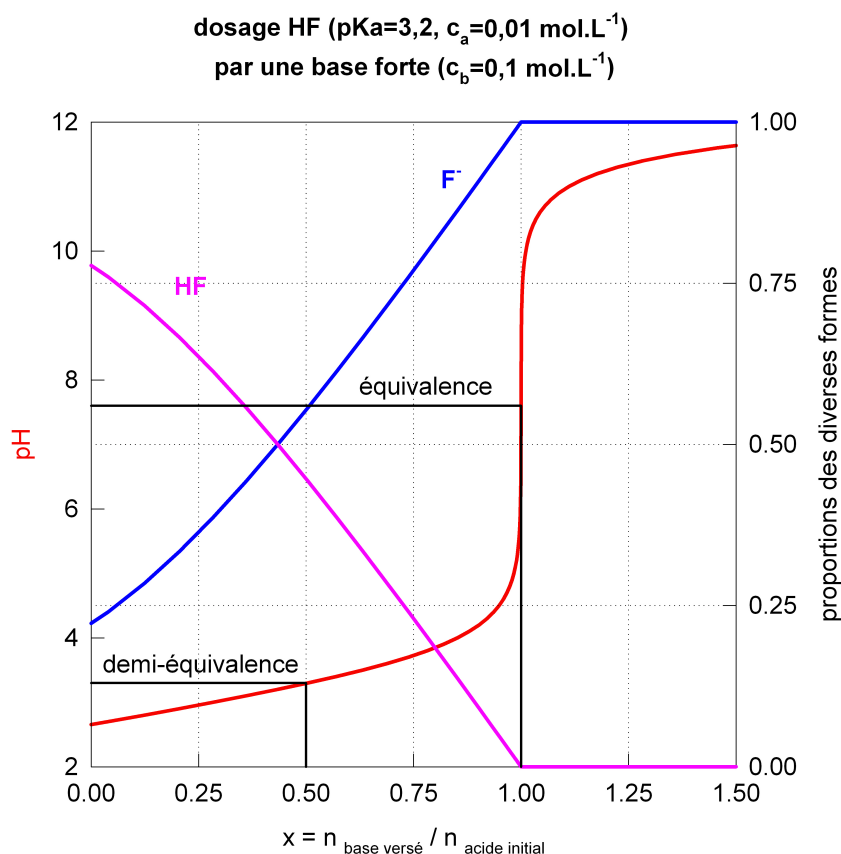
Les deux approximations sont vérifiées.

On donne figure 1 la courbe de dosage pH-métrique de l'acide fluorhydrique par la soude, NaOH. Le pH est représenté en fonction de $x = \frac{n_{\text{base versé}}}{n_{\text{acide initial}}}$. Les concentrations des solutions d'acide fluorhydrique, c_a , et de soude, c_b , sont égales à 0,01 et 0,1 mol.L⁻¹, respectivement. Sur cette figure, le diagramme de distribution des espèces de l'acide fluorhydrique au cours du dosage, en fonction de x, est également représenté.

c) Ecrire la réaction de neutralisation.



d) Identifier chacune des espèces sur le diagramme de distribution des espèces de la figure 1.



e) Définir l'équivalence de ce dosage puis matérialiser sur la courbe de dosage de la figure 1 l'équivalence et la demi-équivalence.

$n_{\text{base versé}} = n_{\text{HF initial}}$ soit $x = 1$. A la demi-équivalence, $x=0,5$.

f) La courbe $\text{pH}=f(x)$ présente-t-elle une (ou des) caractéristique(s) particulière(s) qui indiquent que l'acide dosé est un acide faible.

Le pH initial est supérieur à 2 ($\text{pH} = -\log c = 2$ pour un acide fort) et le pH à l'équivalence est supérieur à 7 ($\text{pH} = 7$ à l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte).

g) Quelle(s) nouvelle(s) expérience(s) proposez-vous pour le montrer ou le confirmer?

Doser une solution obtenue par dilution de la solution précédente. Dans le cas d'un acide fort, dans le cas d'une dilution par 10, le pH initial augmente d'une unité ($\text{pH} = -\log c$) et le pH à la demi-équivalence aussi. Dans le cas d'un acide faible, dans le cas d'une dilution par 10, le pH initial n'augmente que de 0,5 unité (en supposant que la relation $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log c)$ est vérifiée) et le pH à la demi-équivalence ne varie pas (en supposant que la relation $\text{pH} = \text{pK}_a$ est vérifiée).

2) On dissout dans l'eau pure à 25°C, du fluorure de baryum BaF_2 , sel très peu soluble.

a) Exprimer le produit de solubilité de BaF_2 et calculer la solubilité de ce sel sachant que son produit de solubilité dans l'eau pure à 25°C, est $K_s = 1,05 \cdot 10^{-6}$.

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ba}^{2+}} + \underset{2s}{2\text{F}^-}$$

$$K_s = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 6,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

b) A 25°C, dans 50 mL de solution saturée de BaF_2 , on ajoute 1,05 g de NaF, sel totalement soluble. On admettra que l'addition se fait sans variation de volume.

- Comment varie la solubilité de BaF_2 ?

La solubilité de BaF_2 diminue par effet d'ion commun. On observe la précipitation de $\text{BaF}_2(\text{s})$. La concentration en ions fluorure augmente donc comme K_s est une constante, la concentration en ion baryum doit diminuer, d'où précipitation de $\text{BaF}_2(\text{s})$.

- Calculer la concentration d'ions fluorure ajoutés puis calculer la solubilité de BaF_2 dans cette solution.

$$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ba}^{2+}} + \underset{2s}{2\text{F}^-}$$

après ajout $s' \quad 2s' + c$

$$c = c_{\text{NaF}} = \frac{m_{\text{NaF}}}{M_{\text{NaF}} \cdot V} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = s' \cdot (2s' + c)^2$$

$$2s' \ll c$$

$$K_s \approx s' \cdot c^2$$

$$s' \approx \frac{K_s}{c^2} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (approximation vérifiée)}$$

- Calculer la masse de BaF_2 qui a précipité.

$$m_{\text{BaF}_2, \text{précipité}} = (s - s') \cdot V \cdot M_{\text{BaF}_2}$$

$$m_{\text{BaF}_2, \text{précipité}} = 0,0561 \text{ g}$$

Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Na : 22,990 ; Ba : 137,33 ; F : 18,998.

dosage HF ($pK_a=3,2$, $c_a=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)
par une base forte ($c_b=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

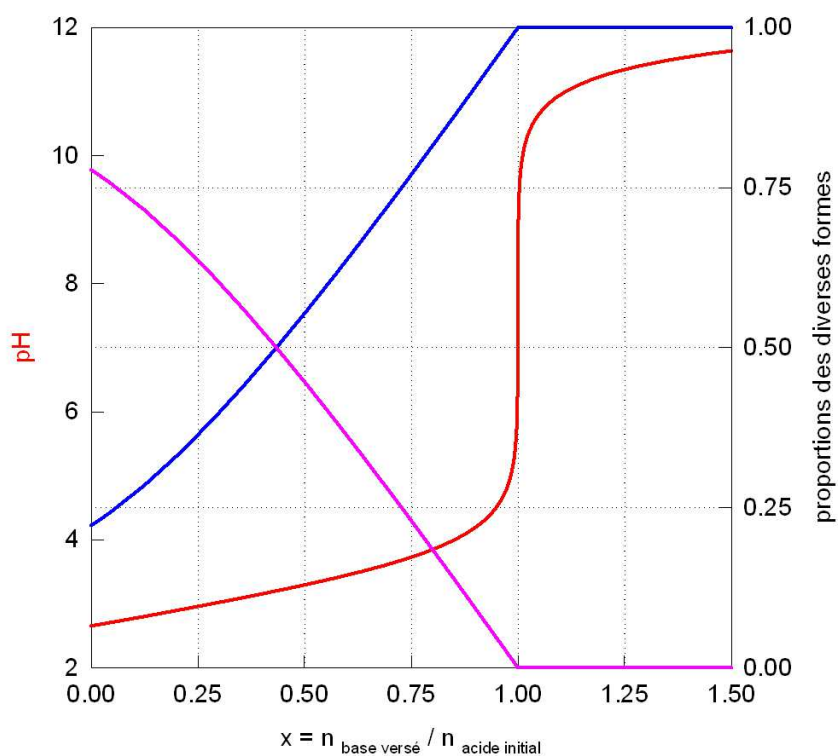


Figure 1 : courbe de dosage pH-métrique ($\text{pH}=f(x)$) et proportion des deux espèces de l'acide fluorhydrique en fonction de x . L'échelle des pH correspond à l'axe vertical gauche et l'échelle des proportions correspond à l'axe vertical droit.