

Equilibres chimiques en solution - DS1 - Corrigé

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.

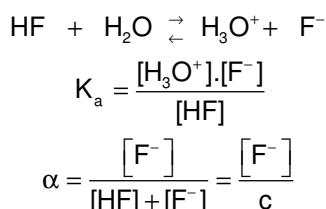
Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C.

1) Détermination du pKa de l'acide fluorhydrique par conductimétrie

La conductivité de solutions d'acide fluorhydrique de diverses concentrations a été déterminée. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

c (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
σ (mS.m ⁻¹)	90,02	21,85	3,561

a) Écrire l'équation de la réaction l'acide fluorhydrique HF sur l'eau, donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple HF/F⁻ et l'expression du coefficient de dissociation α de cet acide.



b) Donner l'expression de la conductivité σ de ces solutions en fonction de la concentration initiale c en acide fluorhydrique, du coefficient de dissociation α et des conductivités molaires ioniques des espèces présentes; les espèces dont la concentration est négligeable seront omises puisque leurs contributions à la conductivité de la solution sont négligeables.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 |z_i| c_i = [H_3O^+] \lambda_{H_3O^+}^0 + [F^-] \lambda_{F^-}^0 + [OH^-] \lambda_{OH^-}^0$$

$$[F^-] = \alpha c$$

$$\text{E.N. : } [F^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] \gg [OH^-]$$

$$[H_3O^+] \approx [F^-]$$

$$\sigma = \alpha c (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{F^-}^0)$$

c) En déduire, pour chaque solution, la valeur du coefficient de dissociation α ainsi que la constante d'acidité K_a du couple HF/F⁻.

$$\alpha = \frac{\sigma}{c(\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{F^-}^0)}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] [F^-]}{[HF]}$$

$$\text{CM : } c = [F^-] + [HF] \text{ donc } [HF] = c - [F^-] = c - \alpha c = c(1 - \alpha)$$

$$K_a = \frac{(\alpha c)^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$\sigma \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	90,02	21,85	3,561
α	0,222	0,540	0,879
K_a	$6,35 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$
pK_a	3,20	3,20	3,19

Données :

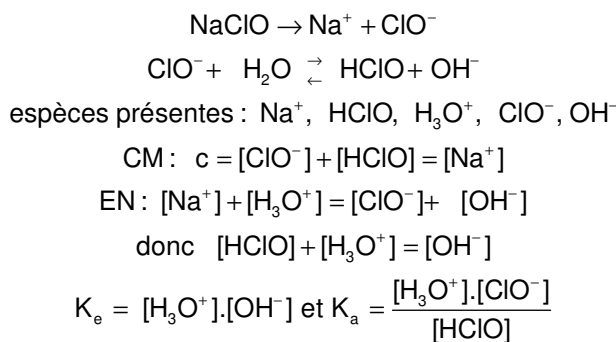
- On rappelle que la conductivité d'une solution est donnée par la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 |z_i| c_i$ avec λ_i^0 la conductivité molaire ionique équivalente de l'espèce i , z_i sa charge et c_i sa concentration molaire.

- Conductivités molaires ioniques équivalentes à concentration nulle (dilution infinie) en solution aqueuse à 25°C :
 $\lambda^0 (\text{H}_3\text{O}^+) = 34,96 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0 (\text{F}) = 5,54 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

2) Calcul du pH d'une solution d'hypochlorite de sodium NaClO

L'eau de Javel est une solution oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. C'est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium, NaClO et de chlorure de sodium, NaCl. L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux qui est un acide faible.

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La relation utilisée sera démontrée et les deux approximations faites pour l'obtenir précisées. Ces deux approximations sont-elles vérifiées ? Si l'une des (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 : $[\text{OH}^-] \approx [\text{HClO}]$

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

donc, $c \approx [\text{ClO}^-]$

$$\text{On obtient alors : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].c}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2.c}{K_e} \text{ soit } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c) = 10,0$$

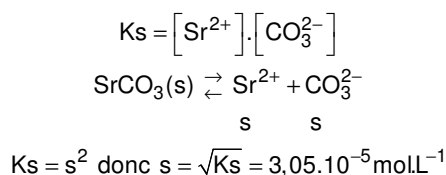
Les deux approximations sont vérifiées.

Donnée : $\text{pK}_a (\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 8,0$.

3) Solubilité du carbonate de strontium SrCO_3

On dissout dans l'eau pure à 25°C, du carbonate de strontium SrCO_3 , sel peu soluble.

a) Calculer la solubilité de ce sel sachant que son produit de solubilité, K_s , dans l'eau pure, à 25°C, vaut $9,3 \cdot 10^{-10}$.



b) A 25°C, à 100 mL d'une solution saturée de SrCO_3 , on ajoute 2,12 g de Na_2CO_3 , sel totalement soluble. On admettra que l'addition se fait sans variation de volume.

- Comment varie la solubilité de SrCO_3 ?

La solubilité de SrCO_3 diminue par effet d'ion commun. On observe la précipitation de $\text{SrCO}_3(\text{s})$. La concentration en ions carbonate augmente donc, puisque K_s est une constante, la concentration en ion strontium doit diminuer, d'où précipitation de $\text{SrCO}_3(\text{s})$.

- Calculer la concentration d'ions carbonate CO_3^{2-} ajoutés puis calculer la solubilité de SrCO_3 dans cette solution.

$$\begin{array}{ccc} \text{SrCO}_3(\text{s}) & \rightleftharpoons & \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \\ & & \text{s} \quad \text{s} \\ \text{après ajout} & & \text{s}' \quad \text{s}' + \text{c} \end{array}$$
$$c = c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$K_s = \text{s}' \cdot (\text{s}' + \text{c}). \text{ Or } \text{s}' \ll \text{c} \text{ donc } K_s \approx \text{s}' \cdot \text{c}$$
$$\text{s}' \approx \frac{K_s}{\text{c}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (approximation vérifiée)}$$

- Calculer la masse de SrCO_3 qui a précipité. Commentaire.

$$m_{\text{SrCO}_3, \text{précipité}} = (\text{s} - \text{s}') \cdot V \cdot M_{\text{SrCO}_3}$$
$$m_{\text{SrCO}_3, \text{précipité}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

La masse de SrCO_3 qui a précipité suite à l'ajout de Na_2CO_3 est faible car la solubilité de SrCO_3 dans l'eau pure, s , est faible.

Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Sr : 87,62 ; Na : 22,990 ; C : 12,011 ; O : 15,999.