



**Année scolaire  
2010/2011**

Classes de PCSI 5,6,7  
option PC

# Devoir surveillé de chimie n°6

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

Les trois parties sont rigoureusement indépendantes.

Dans tout le devoir, la température est fixée à  $T = 25^\circ\text{C}$ , température pour laquelle le produit ionique de l'eau vaut  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

## Partie I : Un petit mélange pour commencer...

On rappelle que l'acide oxalique, ou acide éthanedioïque  $\text{HOOC} - \text{COOH}$ , est un diacide dont les  $\text{p}K_a$  successifs valent :  $\text{p}K_{a1} = 1,2$  et  $\text{p}K_{a2} = 4,3$ .

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'acide oxalique en solution aqueuse.

On dissout  $n_0 = 0,010$  mol d'oxalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dans de l'eau distillée, afin d'obtenir un volume de  $V_0 = 1,00$  L de solution.

- 2) Calculer le pH de la solution obtenue.

Afin de transformer l'ion oxalate en acide oxalique, on ajoute à la solution précédente une solution concentrée d'acide chlorhydrique, qui correspond à un apport de  $n_1 = 0,020$  mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sans changement notable de volume.

- 3) Calculer la composition de la solution obtenue, ainsi que son pH. Quel est le taux de conversion de l'oxalate en acide oxalique à l'issue de ce mélange ?

## Partie II : Titrage d'un mélange d'acides suivi par pH-métrie

### A) Dosage pH-métrique

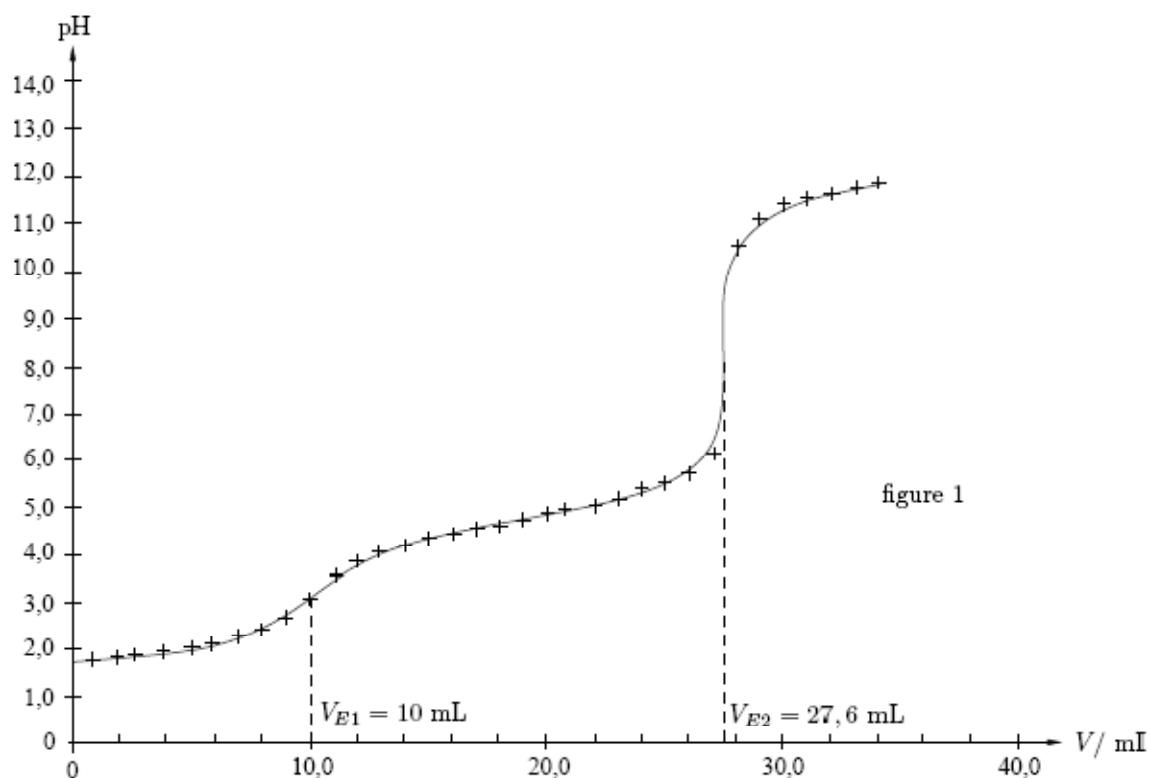
On veut réaliser le dosage d'une solution (S), qui est le mélange d'un acide fort, l'acide chlorhydrique, de concentration  $C_1$  et d'un acide faible, l'acide éthanoïque ( $\text{p}K_a = 4,8$ ) de concentration  $C_2$ .

Pour cela, on prélève un volume  $V_0 = 25,0$  mL de solution (S), et on ajoute  $V_0 = 25,0$  mL d'eau distillée dans un bécher de 150 mL.

Cette solution est titrée par une solution de soude de concentration  $C_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le titrage étant suivi par pH-métrie.

- 1) Combien d'électrodes (et lesquelles) sont nécessaires pour mesurer le pH d'une solution ? Expliquer en quelques lignes pourquoi il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre et comment on procède.

La figure 1 (page suivante) donne la courbe obtenue à l'issue du dosage :



- 2) Quelles sont les réactions de titrage qui ont lieu au cours de cette expérience ? Calculer leurs constantes d'équilibre.
- 3) Expliquer **qualitativement** l'allure de la courbe de la figure 1. Expliquer notamment pourquoi on observe un saut de pH très atténué et un saut de pH très marqué.
- 4) Utiliser les valeurs des volumes équivalents  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$  inscrites sur la figure 1 pour calculer les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
- 5) Retrouver par le calcul le pH initial de la solution dans le bécher (c'est-à-dire l'ordonnée du point  $V = 0$  sur le graphe). *Ne pas oublier qu'on a ajouté 25 mL d'eau au début du titrage.*
- 6) À quel volume particulier faut-il se placer *a priori* sur la figure 1 pour lire  $\text{pH} = \text{p}K_a$  de l'acide éthanoïque ? Vérifier par le calcul que l'on mesure bien  $\text{pH} = \text{p}K_a$  en ce point.
- 7) Si l'on remplaçait dans la solution (S) l'acide éthanoïque par du chlorure d'ammonium, les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  étant inchangées, la courbe de la figure 1 serait partiellement modifiée. Tracer l'allure de la courbe pH-métrique que l'on obtiendrait alors. Bien justifier les différences avec l'allure de la courbe de la figure 1.

On rappelle que l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  est un acide faible de  $\text{p}K_a = 9,2$ .

## B) Méthode de Gran

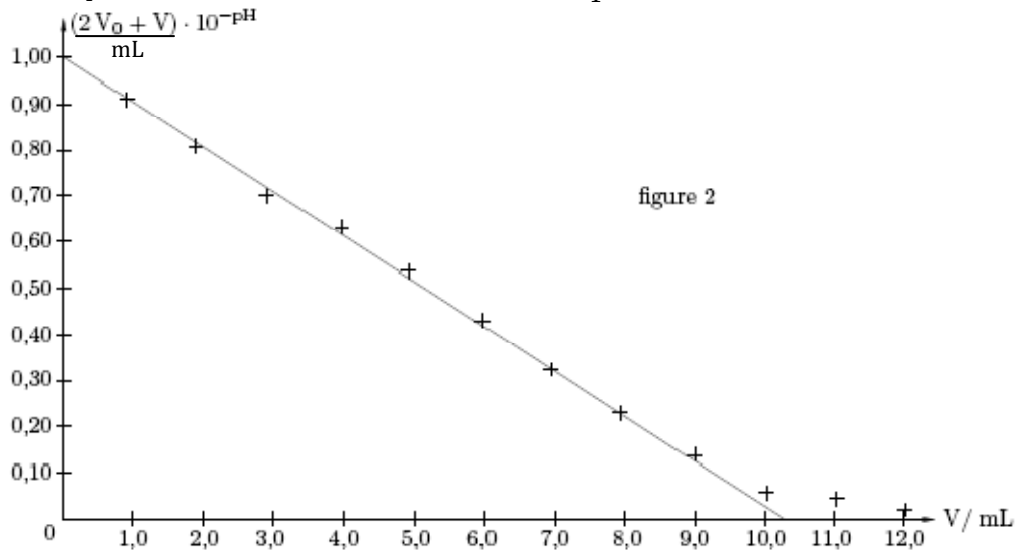
L'une des difficultés pour obtenir avec précision les concentrations des acides est la détermination précise des volumes équivalents. Le premier saut de pH n'est pas très important ici, le premier volume équivalent est donc assez approximatif.

- 8) Selon vous, l'utilisation d'indicateurs colorés permettrait-elle d'obtenir  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$  précisément ? Justifier brièvement.

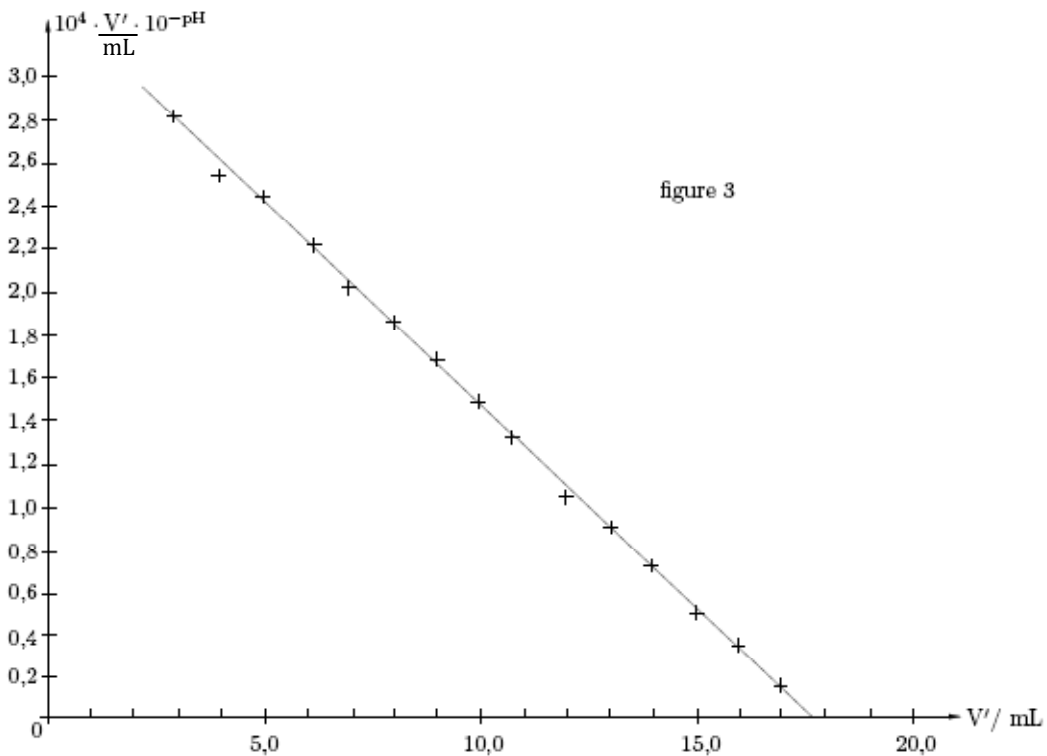
Pour augmenter la précision de la détermination de  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$ , on peut linéariser la courbe de pH par la méthode de Gran.

- 9) Grâce à un tableau d'avancement de la première réaction de dosage avant l'équivalence, déterminer la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  en fonction du volume  $V$  de soude ajouté ( $0 < V < V_{E1}$ ).

- 10) Montrer que si on trace  $(2V_0 + V) \times 10^{-pH}$  en fonction de  $V$ , on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses au volume équivalent  $V = V_{E1}$ . Que représente le coefficient directeur de cette droite ?
- 11) On a tracé  $(2V_0 + V) \times 10^{-pH} = f(V)$  sur la courbe suivante (figure 2). Déterminer le volume équivalent et recalculer la concentration  $C_1$  obtenue.



- 12) En utilisant un tableau d'avancement de la deuxième réaction de titrage, déterminer pour  $V_{E1} < V < V_{E2}$  la concentration en ion  $H_3O^+$  de la solution en fonction de  $V$ .
- 13) On note  $V' = V - V_{E1}$ . Dans l'intervalle  $V_{E1} < V < V_{E2}$ , montrer que la courbe  $V' \times 10^{-pH}$  en fonction de  $V'$  est une droite, et que cette droite coupe l'axe des abscisses en  $V' = V_{E2} - V_{E1}$ .
- 14) Sur la figure 3, on a représenté  $10^4 \cdot V' \times 10^{-pH}$  en fonction de  $V'$ . Déterminer  $V_{E2}$  et recalculer la valeur de  $C_2$  correspondante.



- 15) Quel est l'avantage de la méthode de Gran par rapport à la méthode classique utilisée dans la partie A ?
- 16) Peut-on déterminer le  $K_a$  de l'acide éthanóique à partir de la figure ci-dessus ? Si oui, préciser la méthode et donner le résultat obtenu.

### Partie III : Solubilité de l'oxyde mercurique dans l'eau

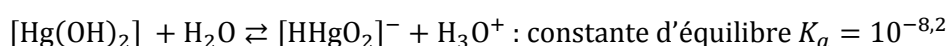
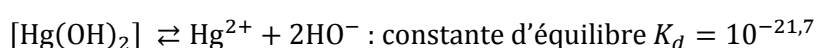
L'oxyde mercurique, de formule HgO, est un solide se présentant sous forme d'une poudre orange. La solubilité dans l'eau de ce solide est très variable suivant le pH de la solution. On se propose d'étudier cette solubilité.

Pour simplifier l'étude, on admettra que dans une solution ayant dissous de l'oxyde mercurique, on peut trouver le mercure dans les trois espèces suivantes :

- l'ion libre  $\text{Hg}^{2+}$  ;
- le complexe neutre  $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$  ;
- la base conjuguée du complexe précédent, de formule  $[\text{HHgO}_2]^-$ .

1) Établir le diagramme de prédominance des trois espèces du mercure ci-dessus en fonction du pH. On établira la valeur du pH à chacune des deux frontières.

On donne pour cela les constantes d'équilibre des deux réactions suivantes :



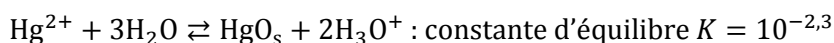
On note  $s$  la solubilité de HgO en solution aqueuse. La courbe représentative de  $\log s$  en fonction du pH peut être assimilée à trois segments de droite.

2) Exprimer  $s$  en fonction des concentrations des trois espèces dissoutes du mercure dans l'eau.

3) En tenant compte du diagramme de prédominance construit à la question 1, établir l'équation de chacun des segments de droite de la courbe  $\log s = f(\text{pH})$ .

On admettra que, à l'exception du voisinage immédiat des frontières de prédominance, une seule espèce dissoute n'est pas négligeable dans chaque domaine de pH.

On donne :



4) Tracer la courbe  $\log s = f(\text{pH})$ . Dans quels intervalles de pH peut-on considérer l'oxyde mercurique comme très soluble dans l'eau ?

On cherche maintenant à dissoudre le maximum de solide HgO dans de l'eau initialement pure. Pour cela, on introduit une spatule de solide HgO dans un bécher et on le surmonte d'eau distillée. On agite très longuement jusqu'à réalisation de l'équilibre, en s'assurant que du solide est toujours présent dans le fond du bécher.

En déposant une goutte de la solution obtenue sur un morceau de papier pH, on peut estimer que la solution obtenue a un pH voisin de 6.

5) Quelle est l'espèce majoritaire dissoute dans la solution et sa concentration ? Quelle est la réaction prépondérante de dissolution dans l'eau pure de HgO ?

6) Calculer avec une précision d'un chiffre après la virgule le pH de la solution obtenue.

7) Quelle est la solubilité de HgO dans de l'eau initialement pure ?