

INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE, CORRIGÉ

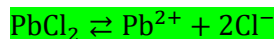
L'usage des calculatrices est autorisé

1) Donner les deux couples acido-basiques de l'eau, ainsi que la valeur de leur pK_a à 25°C :

Couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$: $pK_a = 0$; couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$: $pK_a = 14$

2) La réaction de dissolution du chlorure de plomb PbCl_2 (solide ionique) a pour constante d'équilibre à 25°C $K^0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

a) Écrire l'équation chimique de cette réaction de dissolution :



b) On apporte une spatule de $n_0 = 0,100$ mol de chlorure de plomb dans $V = 2,00$ L d'eau distillée. On agite longuement. On admet que le volume de la solution reste constant.

Déterminer la concentration des ions dans la solution à l'équilibre, ainsi que la quantité de matière de chlorure de plomb restant éventuellement (*rédigez avec clarté et concision !*) :

On réalise le tableau d'avancement en quantité de matière, en supposant qu'il reste du solide lorsqu'on atteint l'équilibre :

	PbCl_2	\rightleftharpoons	Pb^{2+}	+	2Cl^-
état initial	n_0		0		0
état final	$n_0 - \xi$		ξ		2ξ

Puis on applique la loi de l'équilibre chimique, sachant que l'activité est égale à 1 pour le solide PbCl_2 et en supposant la solution assez diluée pour qu'on puisse assimiler activité et concentration (on note $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{\xi}{V}\right) \left(\frac{2\xi}{V}\right)^2}{(c^0)^3}$$

On en déduit l'avancement à l'équilibre :

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{K^0}{4}} \times V \times c^0 = 0,031 \text{ mol}$$

Il reste donc $n_0 - \xi = 0,069 \text{ mol}$ de PbCl_2 , et les concentrations dans la solution sont :

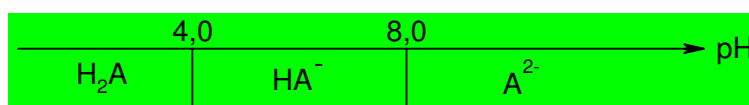
$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Cl}^-] = 0,031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) L'état d'équilibre obtenu est-il un état d'équilibre physique ? d'équilibre chimique ? Justifier les deux réponses.

Il s'agit d'un état d'équilibre physique (le système n'évolue plus) et aussi d'un état d'équilibre chimique, car on a trouvé $\xi < n_0$, c'est-à-dire qu'il reste bien du solide présent à l'équilibre : la loi de l'équilibre chimique est bien applicable.

3) Soit un diacide de Brønsted, noté H_2A , dont les pK_a valent : $pK_{a1} = 4,0$ et $pK_{a2} = 8,0$.

a) Tracer le diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de H_2A en solution aqueuse :



b) Comment qualifie-t-on l'espèce HA^- en acido-basité ? *c'est une espèce amphotère*

c) Déterminer l'équation de la courbe $\%[\text{HA}^-]$ en fonction du pH (répondre au verso de cette feuille).

$$\begin{aligned} \%[\text{HA}^-] &= \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \\ &= \frac{1}{\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} + 1 + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}} \end{aligned}$$

Les rapports de concentrations ne dépendent que du pH :

$$K_{A1} = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ et } K_{A2} = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

donc :

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} = \frac{h}{K_{A1}} \text{ et } \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_{A2}}{h}$$

dont on tire :

$$\%[\text{HA}^-] = \frac{1}{\frac{h}{K_{A1}} + 1 + \frac{K_{A2}}{h}} = \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}} + 1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}}$$