

**Chimie 2**  
(Durée 3 heures)  
**CORRIGE**

Pour cette épreuve, l'usage des calculatrices est interdit. Les quatre parties, indépendantes, seront notées chacune sur 20 points.

**I - Acido-basicité : calculs de pH**

1. Dans l'eau, l'acide chlorhydrique (HCl) est un acide fort.  
Calculer le pH d'une solution de concentration  $C_1 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .  
On justifiera les approximations utilisées.

$pH=4$  on a bien  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

2. Dans l'eau, l'acide fluorhydrique (HF) est un acide faible dont la constante d'acidité vaut :  
 $K_a = 10^{-3,45} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ .

a) Écrire l'équilibre de dissociation de HF dans l'eau et l'expression de  $K_a$ .

Dans l'hypothèse simplificatrice où l'on peut négliger les ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation du solvant et où l'on considère que l'acide est peu dissocié, calculer le pH d'une solution de HF de concentration  $C_2 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Les approximations sont-elles justifiées ? On prendra  $10^{-0,22}=0,6$ .



$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_2) = 2,22$

approximation justifiées car  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$  et  $C_2 \gg [H_3O^+]$

b) En utilisant les mêmes hypothèses qu'en (a), calculer le pH d'une solution de HF de concentration  $C_1 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Les approximations sont-elles justifiées ? On prendra  $10^{-0,72}=0,2$  (un calcul plus précis n'est pas demandé à ce stade).

$pH=3,72$   $[H_3O^+] \gg [OH^-]$  est justifiée mais  $C_1 \gg [H_3O^+]$  n'est pas justifiée

c) Calculer le pH d'une solution de fluorure de sodium (NaF) de concentration  $C_2 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Vérifier les approximations utilisées.

$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C_2) = 8,22$

on a bien  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$  et  $C_2 \gg [OH^-]$

3. On mélange 1 litre d'une solution de NaF de concentration initiale  $C_3$  avec 1 litre d'une solution de HCl de même concentration  $C_3$ .

a) Le mélange obtenu possède-t-il un caractère acide ou basique ? Justifier.

$C'$  est un mélange équimoléculaire acide fort /base faible :  $c'$  est une solution acide

b) Dresser la liste des concentrations inconnues dans le mélange.

$[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[Na^+]$ ,  $[F^-]$ ,  $[Cl^-]$ ,  $[HF]$

c) Écrire le système d'équations auxquelles obéissent les concentrations.

Electroneutralité :  $[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [F^-] + [OH^-]$

Conservation de la matière et dilution :  $[Cl^-] = C_3/2$   $[Na^+] = C_3/2$   $[HF] + [F^-] = C_3/2$

$K_a = [H_3O^+].[F^-]/[HF]$   $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$

d) Quelle hypothèse simplificatrice peut-on proposer pour résoudre ce système ?

Négliger  $[OH^-]$  dans l'électroneutralité.

e) Exprimer alors les concentrations des espèces en fonction de l'inconnue  $[H_3O^+]$  et du paramètre  $C_3$ . En déduire une équation du 2ème degré en  $[H_3O^+]$ .

$K_a(C_3/2 - [H_3O^+]) = [H_3O^+]^2$

f) Soit  $C_3 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Pour résoudre l'équation du 2ème degré, on pose :  $h = 10^4 [H_3O^+]$ .

Ecrire la nouvelle équation ayant  $h$  pour inconnue.

Cette équation admet deux solutions :  $h_1 = 0,81$  et  $h_2 = -4,3$ . En déduire la valeur de  $[H_3O^+]$ .

$$h^2 + 3,5h - 3,5 = 0$$

*solution positive acceptable  $[H_3O^+] = 8,1 \cdot 10^{-5} M$*

- a) Expliquer pourquoi le calcul précédent (question 3f) permet de déduire une valeur précise du pH demandé à la question 2b.

*Mélange équimoléculaire HCl/NaF est identique au mélange NaCl/HF*

*Le pH du mélange est le même que celui d'une solution de HF de concentration  $C_3/2 = C_1$*

## II – Acido-basicité : dosage d'un acide faible, l'acide fluorhydrique

On se propose de doser un volume  $V_A$  d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) de concentration initiale  $C_A$  par de l'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $C_B \gg C_A$ . On appelle  $V_B$  le volume de base versée.

1. Ecrire la réaction mise en jeu et déterminer la valeur de la constante de l'équilibre associé à la réaction. S'agit-il d'une " réaction totale " ?



$$K = K_a / K_e = 3,5 \cdot 10^{10}$$

2. Définir le terme " équivalence "
- Quelle relation est alors vérifiée ?
  - Quel est alors le pH de la solution ?

*A l'équivalence il y a autant de moles de base versée que de moles d'acides*

$$C_A V_A = C_B V_{B, \text{équivalence}}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$$

3. On se place avant l'équivalence.

- a) Ecrire les 5 relations qui unissent les concentrations.

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [F^-]$$

$$[Na^+] = C_B V_B / (V_A + V_B)$$

$$[HF] + [F^-] = C_A V_A / (V_A + V_B)$$

$$K_a = [H_3O^+][F^-] / [HF]$$

$$K_e = [H_3O^+]$$

- b) Quelles approximations peut-on faire ? En particulier, quelle(s) concentration(s) peut-on négliger dans l'équation qui exprime l'électro-neutralité de la solution ?

En déduire une expression simplifiée de  $pH = f(x)$ , où  $x = V_B / V_{B \text{équivalent}}$ .

*Avant l'équivalence on peut négliger  $[OH^-]$  et  $[H_3O^+]$*

$$pH = pK_a + \log(x / (1-x)) = f(x)$$

- a) Donner la limite de  $f(x)$  pour  $x$  tendant vers 0. Cette valeur limite est-elle physiquement acceptable ?

*Si  $x$  tend vers 0  $f(x)$  tend vers  $\infty$  qui n'est pas physiquement acceptable*

*Si  $x=0$  on ne peut plus négliger  $[H_3O^+]$  dans l'électroneutralité*

- b) Même question pour  $x$  tendant vers 1.

*Si  $x$  tend vers 1  $f(x)$  tend vers  $\infty$  non physiquement acceptable*

*C'est une solution de base faible dont le pH a été calculé dans la question 2*

- c) Que vaut  $f(x)$  pour  $x = 0,5$  ?

$$f(0,5) = pK_a$$

1. Faire le schéma complet de la courbe de titrage, en indiquant les points remarquables. La courbe admet-elle une asymptote pour  $x \rightarrow \infty$  ?

*pH aux points remarquables :  $pH_{initial} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$   
 $pH_{demi-équivalence} = pK_a$   
 $pH_E = pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C_B)$   
 $pH_{final} = 14 + \log C_B$*

### III - Solubilité des fluorures

Les fluorures de calcium (CaF<sub>2</sub>) et de strontium (SrF<sub>2</sub>) sont des composés ioniques peu solubles dont les produits de solubilité valent respectivement :  $K_{s1} = 4 \cdot 10^{-11}$  et  $K_{s2} = 4 \cdot 10^{-9}$ . Dans ce paragraphe, on se place à un pH tel que  $[HF] \ll [F^-]$ .

#### 1. Solubilité de CaF<sub>2</sub>

a) Écrire l'équilibre de dissolution de CaF<sub>2</sub> dans l'eau et donner l'expression de  $K_{s1}$  en fonction des concentrations ioniques et de la solubilité  $s_1$  de CaF<sub>2</sub> dans l'eau pure.

Calculer  $s_1$ . On donnera le résultat sous forme d'une puissance non entière de 10.



b) On s'intéresse maintenant à la solubilité  $s_1'$  de CaF<sub>2</sub> dans une solution de fluorure de sodium (NaF) à la concentration  $C = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

Que peut-on prévoir :  $s_1' > s_1$  ou  $s_1' < s_1$  ou  $s_1' = s_1$  ? Calculer  $s_1'$ .

*En présence de F<sup>-</sup>, l'équilibre est déplacé dans le sens inverse d'où  $s_1' < s_1$   $s_1' = 4 \cdot 10^{-7} M$*

#### 2. Solubilité de SrF<sub>2</sub>

Sans faire de calcul, prévoir si SrF<sub>2</sub> est plus soluble ou moins soluble que CaF<sub>2</sub> dans l'eau pure. On notera  $s_2$  la solubilité de SrF<sub>2</sub>.

*SrF<sub>2</sub> est un sel de même stoechiométrie que CaF<sub>2</sub> donc  $s_2 > s_1$  car  $K_{s2} > K_{s1}$*

#### 3. Solubilités simultanées de CaF<sub>2</sub> et SrF<sub>2</sub>

On considère une solution saturée en CaF<sub>2</sub> et en SrF<sub>2</sub> ; on se propose de calculer les solubilités  $s_1''$  et  $s_2''$  de ces deux composés dans cette solution.

a) Exprimer la concentration  $[F^-]$  en fonction de  $s_1''$  et  $s_2''$ .

$$[F^-] = 2s_1'' + 2s_2''$$

b) Écrire le système de deux équations dans lesquelles  $s_1''$  et  $s_2''$  sont les inconnues.

$$K_{s1} = 4s_1'' + (s_1'' + s_2'')^2$$

c) Calculer le rapport  $s_2''/s_1''$ . Résoudre le système d'équations précédent à l'aide d'une approximation convenable.

$$s_2''/s_1'' = 100$$

$$s_1'' = 10^{-5} M$$

### IV - Oxydo-réduction – Électrochimie

Le fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique.

1) Déterminer les nombres d'oxydation (N.O.) des éléments F, H, Cl ou C dans les composés suivants : F<sub>2</sub>, HF, ClF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> et HCl.

On présentera les résultats sous forme d'un tableau :

composé	N.O. (F)	N.O.(H)	N.O. (Cl)	N.O. (C)
F <sub>2</sub>	0			
HF	-I	+I		
ClF <sub>3</sub>	-I		+III	
CF <sub>4</sub>	-I			+IV

CH <sub>4</sub>		+I		-IV
Cl <sub>2</sub>			0	
HCl		+I	-I	

2) Équilibrer les réactions suivantes, en indiquant dans chaque cas les variations de N.O. des éléments :

a) Préparation de ClF<sub>3</sub> à partir de F<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>.

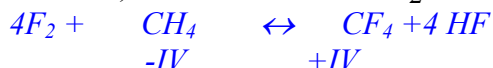


$$\Delta NO = 2x III$$

$$\Delta NO(F) = -VI$$

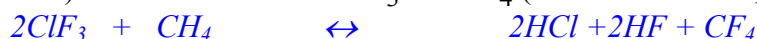
$$\Delta NO(Cl) = +VI$$

b) Réaction de F<sub>2</sub> sur CH<sub>4</sub> (conduisant à CF<sub>4</sub> et HF).



$$\Delta NO = VIII$$

c) Réaction de ClF<sub>3</sub> sur CH<sub>4</sub> (conduisant à HCl, HF et CF<sub>4</sub>).



$$\Delta NO = VIII$$

3) La concentration en ions F<sup>-</sup> dans une solution peut être déterminée grâce à une électrode à fluorure (dont le comportement vis-à-vis des ions F<sup>-</sup> est semblable à celui d'une électrode de verre vis-à-vis des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Le potentiel d'électrode (en volt à 25°C) s'écrit :

$$E = A - 0,06 \log [F^-]/C^\circ, \text{ où } A \text{ est une constante, et } C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

a) Calculer la différence de potentiel entre deux électrodes à fluorure dont l'une est plongée dans une solution d'ions F<sup>-</sup> avec C<sub>1</sub> = 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> et l'autre dans une solution avec C<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>.

$$\Delta E = -60 mV$$

b) Une électrode à fluorure est placée dans une solution de NaF. On acidifie avec une solution de HCl, sans variation de volume notable. Le potentiel d'électrode varie-t-il ? Justifier. On se rappellera que HF est un acide faible, ainsi qu'il est précisé au paragraphe I.

*On acidifie, [F<sup>-</sup>] diminue par formation de HF donc E augmente*

c) En fait, les électrodes à fluorure sont sensibles aux ions F<sup>-</sup> et aux ions OH<sup>-</sup> ; de ce fait, en milieu basique, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E = A - 0,06 \log ([F^-] + k [OH^-])/C^\circ, \text{ avec } C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

où k est le "coefficient de sélectivité potentiométrique".

Pour déterminer k, on fait deux expériences :

- Le potentiel d'électrode vaut E<sub>1</sub> lorsqu'elle est plongée dans une solution (1) telle que [F<sup>-</sup>]<sub>1</sub> = 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> et pH<sub>1</sub> = 10.

- Le potentiel vaut E<sub>2</sub> pour la solution (2) telle que [F<sup>-</sup>]<sub>2</sub> = 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> et pH<sub>2</sub> = 11.

Sachant que E<sub>1</sub> - E<sub>2</sub> = 15 mV, calculer k, en admettant que 10<sup>0,25</sup> ≈ 2.

$$E_1 - E_2 = 0,06 \log ((1+10k)/(1+k)) = 0,15V \text{ d'où } k = 0,125$$