

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 ∞ 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 ∞ 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 (CaF₂) et de strontium (SrF₂) 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 CaF₂

a) Écrire l'équilibre de dissolution de CaF₂ dans l'eau et donner l'expression de K_{s1} en fonction des concentrations ioniques et de la solubilité s_1 de CaF₂ 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 CaF₂ 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⁻, l'équilibre est déplacé dans le sens inverse d'où $s_1' < s_1$ $s_1' = 4 \cdot 10^{-7} M$

2. Solubilité de SrF₂

Sans faire de calcul, prévoir si SrF₂ est plus soluble ou moins soluble que CaF₂ dans l'eau pure. On notera s_2 la solubilité de SrF₂.

SrF₂ est un sel de même stoechiométrie que CaF₂ donc $s_2 > s_1$ car $K_{s2} > K_{s1}$

3. Solubilités simultanées de CaF₂ et SrF₂

On considère une solution saturée en CaF₂ et en SrF₂ ; 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 : F₂, HF, ClF₃, CF₄, CH₄, Cl₂ et HCl.

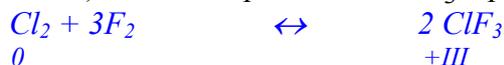
On présentera les résultats sous forme d'un tableau :

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

CH ₄		+I		-IV
Cl ₂			0	
HCl		+I	-I	

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

a) Préparation de ClF₃ à partir de F₂ et Cl₂.



$$\Delta \text{NO} = 2 \times III$$

$$\Delta \text{NO}(\text{F}) = -VI$$

$$\Delta \text{NO}(\text{Cl}) = +VI$$

b) Réaction de F₂ sur CH₄ (conduisant à CF₄ et HF).



$$\Delta \text{NO} = VIII$$

c) Réaction de ClF₃ sur CH₄ (conduisant à HCl, HF et CF₄).



$$-IV$$

$$+IV$$

$$\Delta \text{NO} = VIII$$

3) La concentration en ions F⁻ dans une solution peut être déterminée grâce à une électrode à fluorure (dont le comportement vis-à-vis des ions F⁻ est semblable à celui d'une électrode de verre vis-à-vis des ions H₃O⁺). Le potentiel d'électrode (en volt à 25°C) s'écrit :

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

a) Calculer la différence de potentiel entre deux électrodes à fluorure dont l'une est plongée dans une solution d'ions F⁻ avec C₁ = 10⁻³ mol L⁻¹ et l'autre dans une solution avec C₂ = 10⁻² mol L⁻¹.

$$\Delta E = -60 \text{ mV}$$

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⁻] diminue par formation de HF donc E augmente

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

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

où k est le "coefficient de sélectivité potentiométrique".

Pour déterminer k, on fait deux expériences :

- Le potentiel d'électrode vaut E₁ lorsqu'elle est plongée dans une solution (1) telle que [F⁻]₁ = 10⁻⁴ mol L⁻¹ et pH₁ = 10.

- Le potentiel vaut E₂ pour la solution (2) telle que [F⁻]₂ = 10⁻⁴ mol L⁻¹ et pH₂ = 11.

Sachant que E₁ - E₂ = 15 mV, calculer k, en admettant que 10^{0,25} ≈ 2.

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