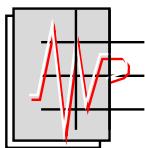




institut  
universitaire de  
technologie 1  
GRENOBLE 1



DÉPARTEMENT  
MESURES PHYSIQUES  
OPTION TECHNIQUES INSTRUMENTALES  
OPTION MATERIAUX ET CONTROLES PHYSICO-CHIMIQUES

UNIVERSITÉ  
JOSEPH FOURIER  
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



Nom :	Prénom :
Groupe :	N° de place :

# Correction du Contrôle de chimie

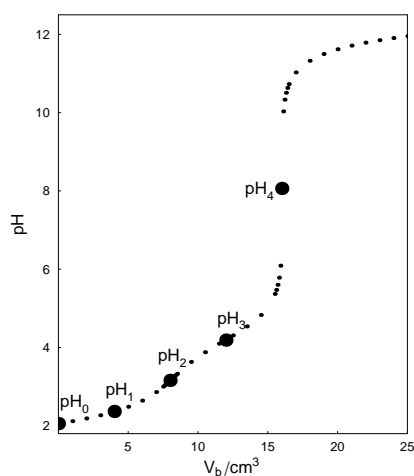
Lundi 24 Janvier 2005

*Documents et calculatrices autorisés. Le sujet comporte 6 pages.*

*Répondre dans l'espace laissé libre à la suite des questions.*

*(Les solutions sont supposées idéales, leurs volumes additifs et la température fixée à 25°C.)*

On désire étalonner une solution de soude par une solution d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Les valeurs des  $\text{pK}$  des couples  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$  et  $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  plus simplement notés  $\text{AH}_2/\text{AH}^-$  et  $\text{AH}^-/\text{A}^{2-}$  valent respectivement  $\text{pK}_1 = 1,23$  et  $\text{pK}_2 = 4,19$ . On introduit dans un bécher un volume  $V_a = 10,0 \text{ cm}^3$  d'une solution étalon A d'acide oxalique de concentration  $c_a = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . On ajoute à cette prise d'essai un volume  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ cm}^3$  d'eau pure. On dose cette solution, appelée solution B dans la suite du problème, par une solution de base forte (soude  $\text{NaOH}$ ) de concentration  $c_b$ . Le dosage, suivi par pHmétrie, conduit au graphe ci-dessous.



- a)- L'acide oxalique pur se présente sous une forme hydratée de formule  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , plus simplement notée  $AH_2$ , de masse moléculaire  $M_{AH_2} = 126,07 \text{ g mol}^{-1}$ . Quelle masse de ce produit doit on théoriquement peser pour préparer  $250 \text{ cm}^3$  d'une solution étalon de cet acide contenant  $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (solution A) ?

**Réponse** :  $1/40$  de mole d'acide sont nécessaires pour préparer  $1/4$  de litre d'une solution étalon d'un acide contenant ( $1/10$  de mole d'acide par litre) soit  $126,07/40 = 3,152 \text{ g}$ .

- b)- En pratique on a utilisé une fiole jaugée de  $250,0 \pm 0,5 \text{ cm}^3$  pour préparer la solution A à partir d'une pesée d'une masse  $m_{AH_2} = 3,159 \pm 0,001 \text{ g}$  d'acide oxalique. Que vaut la concentration réelle de la solution préparée ? Avec quelle incertitude est-elle connue ?

**Réponse** : La concentration réelle de la solution est donnée par :

$$c_a = \frac{m_{AH_2}}{M_{AH_2} \times V} = \frac{3,156}{126,07 \times 0,250} = 1,002 \text{ mol L}^{-1}$$

La relation de propagation des incertitudes appliqué à la relation ci-dessus conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c_a}{c_a} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{AH_2}}{m_{AH_2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{AH_2}}{M_{AH_2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{0,001}{3,159}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{126,07}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{250}\right)^2} = 0,002 \end{aligned}$$

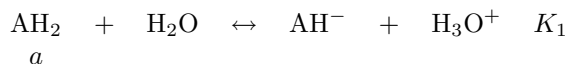
d'où :  $c_a = 1,002 \pm 0,002 \text{ mol L}^{-1}$

- c)- On appelle  $V_b$  le volume de soude versé,  $c^0$  la concentration standard,  $a$  et  $b$  les concentrations adimensionnelles de la solution B en acide oxalique et en NaOH, après mélange et homogénéisation, et avant réaction. Établir les relations qui permettent de calculer des valeurs de  $a$  et de  $b$  à chaque instant du dosage. On supposera que les volumes de solution sont additifs.

**Réponse** :  $a = \frac{c_a V_a}{(V_a + V_{H_2O} + V_b) c^0}$        $b = \frac{c_b V_b}{(V_a + V_{H_2O} + V_b) c^0}$

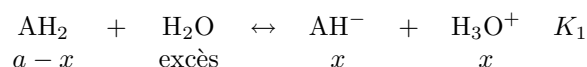
On utilise la méthode de calcul de la valeur approchée d'un pH pour calculer quelques valeurs du pH de la solution B au cours du dosage.

- d)- La valeur initiale du pH de la solution B (point  $pH_0$  du graphe) est calculée en supposant que la réaction de l'acide  $AH_2$  sur l'eau selon :



est la réaction prépondérante. La concentration adimensionnelle de l'espèce  $AH_2$  avant réaction est égale à  $a$ . Écrire au dessous de la réaction ci-dessus quelles sont les différentes concentrations des espèces en présence une fois l'équilibre établi. Calculer la valeur de  $a$  et utiliser l'expression de  $K_1$  pour calculer la valeur approchée  $pH_0$  du pH initial de la solution B.

**Réponse** : de l'écriture des concentrations adimensionnelles à l'équilibre :



et de l'expression de la constante  $K_1$  :

$$K_1 = \frac{c_{AH^-} c_{H_3O^+}}{c_{AH_2}} = \frac{x^2}{a - x}$$

on déduit que  $x = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  est la racine positive de l'équation du second degré :

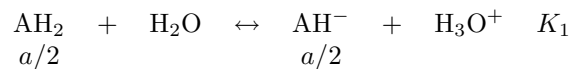
$$x^2 + K_1 x - a K_1 = 0$$

Le facteur de dilution de la solution d'acide est égal à 10 et  $a = 1,002 \times 10^{-2}$ . Cette valeur et celle de  $K_1$  conduit à l'équation :

$$x^2 + 10^{-1,23} x - 10^{-3,23} = 0$$

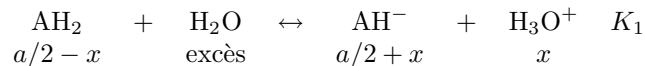
L'approximation  $a \gg x$  n'est pas valide et  $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = x = 10^{-2,0599} = 8,711 \times 10^{-3}$  d'où  $\text{pH}_0 = 2,06$ .

- e)- Lorsque la moitié de l'acide  $\text{AH}_2$  a été neutralisée (point  $\text{pH}_1$  du graphe), ce qui se produit pour un volume de soude introduit dans la solution B égal à  $V_b = 4 \text{ cm}^3$ , on admet que la réaction :



est prépondérante. Les concentrations adimensionnelles des espèces  $\text{AH}_2$  et  $\text{AH}^-$  en présence avant réaction sont égales à  $a/2$ . Écrire en dessous de la réaction ci-dessus ce que deviennent les concentrations des différentes espèces une fois l'équilibre établi. Calculer la valeur de  $a$  puis utiliser l'expression de  $K_1$  pour calculer la valeur approchée  $\text{pH}_1$  du pH de demi-neutralisation de l'acide  $\text{AH}_2$ .

**Réponse :** de l'écriture des concentrations adimensionnelles à l'équilibre :



et de l'expression de la constante  $K_1$  :

$$K_1 = \frac{c_{\text{AH}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{AH}_2}} = \frac{x(a/2 + x)}{a/2 - x}$$

on déduit que  $x = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  est la racine positive de l'équation du second degré :

$$x^2 + (a/2 + K_1)x - a K_1/2 = 0$$

La valeur de  $a$  se calcule selon :

$$a = \frac{c_a V_a}{(V_a + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_b) c^0} = \frac{0,1002 \times 10}{10 + 90 + 4} = 9,615 \times 10^{-3} = 10^{-2,017}$$

$x$  est la racine positive de l'équation :

$$\begin{aligned} x^2 + (0,5 \times 10^{-2,017} + 10^{-1,23})x - (0,5 \times 10^{-2,017} \times 10^{-1,23}) &= 0 \\ x^2 + 10^{-1,196}x - 10^{-3,547} &= 0 \end{aligned}$$

dans les conditions de l'exercice. L'approximation  $a/2 \gg x$  n'étant pas valide.  $x = 10^{-2,380} = 4,172 \times 10^{-3}$  et  $\text{pH}_0 = 2,378$ .

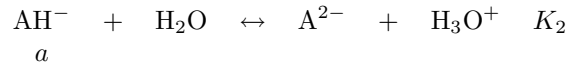
- f)- Montrer sans calculs que lorsque  $a/2 \gg K_1$  l'équation déduite de  $K_1$  se réduit à  $x \approx K_1$  ce qui conduit à une relation de type  $\text{pH} = \text{pK}$  souvent utilisée comme valeur approchée du pH de demi-neutralisation d'un acide faible.

**Réponse :** lorsque la concentration de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est négligeable devant la moitié de la concentration de l'acide introduite en solution ce qui se traduit par  $x \ll a/2$  alors :

$$K_1 = \frac{c_{\text{AH}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{AH}_2}} = \frac{x(a/2 + x)}{a/2 - x} \approx \frac{x a/2}{a/2} = x$$

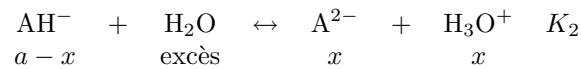
et  $\text{pH} = -\log x = -\log K_1 = \text{p}K_1$  ce qui montre que la relation  $\text{pH} = \text{p}K$  n'est applicable que lorsque  $K_1 \ll a/2$ .

- g)- Lorsque la totalité de l'acide  $\text{AH}_2$  a été neutralisée (point  $\text{pH}_2$  du graphe), ce qui se produit pour un volume de soude introduit dans la solution B égal à  $V_b = 8 \text{ cm}^3$ , on admet que la réaction :



est prépondérante. La concentration adimensionnelle de l'espèce  $\text{AH}^-$  présente en solution avant réaction est égale à  $a$ . Écrire au dessous de la réaction ci-dessus ce que deviennent les concentrations des différentes espèces une fois l'équilibre établi. Calculer la valeur de  $a$  et la valeur approchée du  $\text{pH}$  de neutralisation de l'acide  $\text{AH}_2$ .

**Réponse :** de l'écriture des concentrations adimensionnelles à l'équilibre :



et de l'expression de la constante  $K_2$  :

$$K_2 = \frac{c_{\text{A}^{2-}} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{AH}^-}} = \frac{x^2}{a-x}$$

on déduit que  $x = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  est la racine positive de l'équation du second degré :

$$x^2 + K_2 x - a K_2 = 0$$

La valeur de  $a$  se calcule selon :

$$a = \frac{c_a V_a}{(V_a + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_b) c^o} = \frac{0,1002 \times 10}{10 + 90 + 8} = 9,278 \times 10^{-3} = 10^{-2,033}$$

$x$  est la racine positive de l'équation :

$$\begin{aligned} x^2 + 10^{-4,19} x - (10^{-2,033} \times 10^{-4,19}) &= 0 \\ x^2 + 10^{-1,23} x - 10^{-6,223} &= 0 \end{aligned}$$

dans les conditions de l'exercice. L'approximation  $a \gg x$  n'étant pas valide.  $x = 10^{-3,13} = 7,420 \times 10^{-4}$  et  $\text{pH}_0 = 3,13$ .

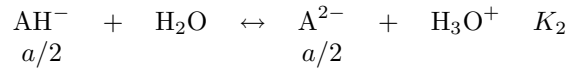
- h)- Calculer le nombre de moles d'ion  $\text{Na}^+$  présent dans la solution B lorsque la totalité de l'acide  $\text{AH}_2$  a été neutralisée.

**Réponse :** la solution B contient un nombre de moles d'acide oxalique égal à  $n_{\text{AH}_2} = c_a V_a = 10^{-3}$ , un nombre de moles équivalent de soude est nécessaire à sa neutralisation. Le nombre de moles d'ion  $\text{Na}^+$  présent dans la solution B lorsque la totalité de l'acide  $\text{AH}_2$  a été neutralisée est donc égal à  $n_{\text{Na}^+} = c_a V_a = 1,002 \times 10^{-3}$  mole.

- i)- On évapore la solution B après neutralisation l'acide  $\text{AH}_2$ . Quel composé obtient-t-on et en quelle quantité ?

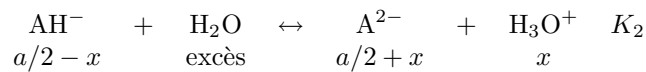
**Réponse :** La neutralisation de  $\text{AH}_2$  est obtenue lorsque le nombre de mole de soude introduit est égal au nombre de mole d'acide  $\text{AH}_2$  contenu dans la solution de la solution B soit  $n_{\text{AH}_2} = n_{\text{NaOH}} = c_a V_a$ . On obtient alors  $1,002 \times 10^{-3}$  moles d'un composé de formule  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ . Il est appelé hydrogéno oxalate de sodium.

- j)- Lorsque la moitié de l'acide  $AH^-$  a été neutralisée (point  $pH_3$  du graphe), ce qui se produit pour un volume de soude introduit dans la solution B égal à  $V_b = 12 \text{ cm}^3$ , on admet que la réaction :



est prépondérante. Les concentrations adimensionnelles des espèces  $AH^-$  et  $A^{2-}$  présentes en solution avant réaction sont égales à  $a/2$ . Écrire au dessous de la réaction ci-dessus ce que deviennent les concentrations des différentes espèces une fois l'équilibre établi. Calculer la valeur de  $a$  puis celle du pH de la solution B correspondant à la neutralisation de la moitié de l'acide  $AH^-$  (point  $pH_3$  du graphe).

**Réponse :** de l'écriture des concentrations adimensionnelles à l'équilibre :



et de l'expression de la constante  $K_1$  :

$$K_2 = \frac{c_{A^{2-}} c_{H_3O^+}}{c_{AH^-}} = \frac{x(a/2+x)}{a/2-x}$$

on déduit que  $x = c_{H_3O^+}$  est la racine positive de l'équation du second degré :

$$x^2 + (a/2 + K_2)x - aK_2/2 = 0$$

La valeur de  $a$  se calcule selon :

$$a = \frac{c_a V_a}{(V_a + V_{H_2O} + V_b) c^0} = \frac{0,1 \times 10}{10 + 90 + 12} = 8,928 \times 10^{-3} = 10^{-2,048}$$

On suppose que  $a \gg x$  et dans ces conditions  $x = K_2$  ce qui vérifie cette hypothèse et par conséquent  $pH \approx pK = 4,19$ .

- k)- Lorsque les acides  $AH_2$  et  $AH^-$  ont été neutralisés (point  $pH_4$  du graphe), ce qui se produit pour un volume de soude introduit dans la solution B égal à  $V_b = 16 \text{ cm}^3$ , on admet que la réaction :



est prépondérante. Calculer la valeur de la constante  $K_5$  de l'équilibre correspondant.

**Réponse :**

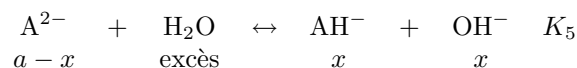
$$K_5 = \frac{c_{AH^-} c_{OH^-}}{c_{A^{2-}}} = \frac{c_{AH^-}}{c_{A^{2-}} c_{H_3O^+}} K_e = \frac{K_e}{K_2} = \frac{10^{-4,19}}{10^{-14}} = 10^{-9,81}$$

- l)- Calculer la valeur de  $a$  puis la valeur du pH de la solution B correspondant à la neutralisation des acides  $AH_2$  et  $AH^-$  au point  $pH_4$  (point  $pH_4$  du graphe).

**Réponse :** La valeur de  $a$  se calcule selon :

$$a = \frac{c_a V_a}{(V_a + V_{H_2O} + V_b) c^0} = \frac{0,1 \times 10}{10 + 90 + 16} = 8,620 \times 10^{-3} = 10^{-2,064}$$

De l'écriture des concentrations adimensionnelles à l'équilibre :



et de l'expression de la constante  $K_5$  :

$$K_5 = \frac{c_{\text{AH}^-} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{A}^{2-}}} = \frac{x^2}{a-x}$$

on déduit que  $x = c_{\text{OH}^-}$  est la racine positive de l'équation du second degré :

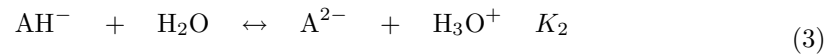
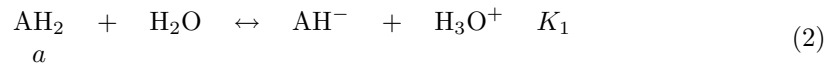
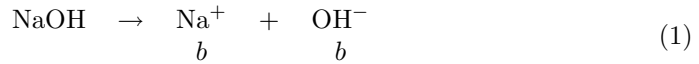
$$x^2 + K_5 x - a K_5 = 0$$

On suppose que  $a \gg x$ . Dans ces conditions  $x = \sqrt{a K_2} = \sqrt{10^{-2,064} \times 10^{-9,81}} = \sqrt{10^{-11,874}} = 10^{-5,937} \ll a$ . En conséquence  $\text{pH} \approx 14 + \lg c_{\text{OH}^-} = 14 - 5,937 = 8,063$ .

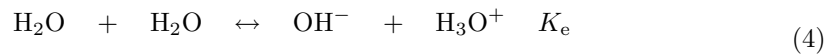
m)- On évapore alors la solution B après neutralisation de l'acide  $\text{AH}^-$ . Quel composé obtient-t-on et en quelle quantité ?

**Réponse :** La solution B contient un nombre de moles d'acide oxalique  $\text{AH}_2$  égal à  $n_{\text{AH}_2} = c_a V_a = 1,002 \times 10^{-3}$  mole, et un nombre de mole équivalent d'acide  $\text{AH}^-$ .  $2,004 \times 10^{-3}$  mole de soude sont nécessaires pour neutraliser ces deux acides. On obtient alors  $1,002 \times 10^{-3}$  moles d'un composé de formule  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Il est appelé oxalate de sodium.

Le tracé du graphe de  $\text{pH}$  vs.  $V_b$  et des graphes d'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du dosage s'effectue en calculant, avec une incertitude  $\text{dpH}$  déterminée, la valeur du  $\text{pH}$  de la solution B au cours du dosage. Une fois dissous dans l'eau l'acide oxalique, la soude se dissocie selon :

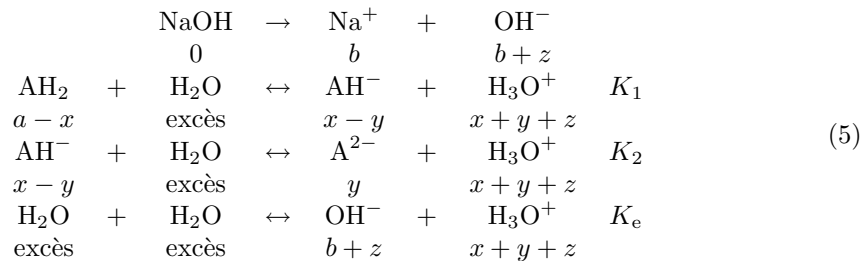


L'eau se dissocie selon :



n)- Écrire au dessous des réactions ci-dessus ce que deviennent les concentrations des différentes espèces une fois les équilibres établis.

**Réponse :**



o)- Dresser la liste des espèces dont les concentrations sont inconnues.

**Réponse :**  $\text{AH}_2$ ,  $\text{AH}^-$ ,  $\text{A}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  soit 5 espèces.

p)- Écrire les relations de conservation de la matière relatives à la mise en solution de l'acide oxalique et de la soude.

**Réponse :**  $b = c_{\text{Na}^+}; \quad a = c_{\text{AH}_2} + c_{\text{AH}^-} + c_{\text{A}^{2-}}$

---

q)- Écrire l'équation d'électroneutralité de la solution.

**Réponse :**  $c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}_3\text{O}^+} - c_{\text{AH}^-} - 2c_{\text{A}^{2-}} - c_{\text{OH}^-} = 0$

---

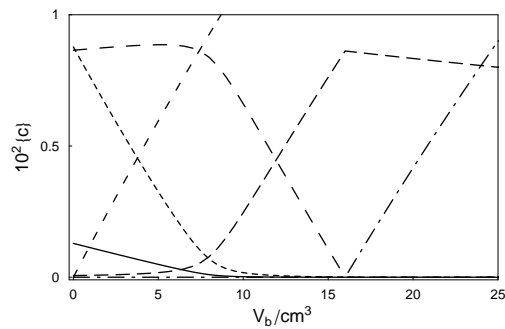
r)- Quelles autres relations peut-on écrire une fois les équilibres établis ?

**Réponse :** Les relations d'équilibre :

$$K_1 = \frac{c_{\text{AH}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{AH}_2}}; \quad K_2 = \frac{c_{\text{A}^{2-}} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{AH}^-}}; \quad K_e = c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}$$


---

s)- La résolution du système d'équation obtenu conduit à une équation du quatrième degré qui permet de déterminer la valeur de la concentration des différentes espèces à chaque instant du dosage. Les graphes muets des évolutions des différentes concentrations au cours du dosage sont représenté sur la figure suivante. Indiquer l'espèce qui correspond à chacun de ces graphes.



**Réponse :**

