

TS	Chimie	Histoires acides	Exercice résolu
----	--------	------------------	-----------------

Enoncé

Les halogènes sont les éléments de l'avant-dernière colonne de la classification périodique. On trouve parmi eux le fluor (F) et le chlore (Cl). Associés à l'hydrogène, ils conduisent au fluorure d'hydrogène (HF) et au chlorure d'hydrogène (HCl). La mise en solution dans l'eau du fluorure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène conduit à des solutions acides, respectivement l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique.

Un logiciel a réalisé la simulation du dosage de $V_A = 20$ mL d'acide fluorhydrique de concentration c_A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le document présenté en annexe est le résultat de cette simulation.

Ce logiciel utilisé a permis la représentation simultanée :

- des variations du pH en fonction du volume de soude versé V_B (courbe 1),
- des variations des concentrations molaires $[HF_{(aq)}]$ et $[F^-_{(aq)}]$ (en mmol.L⁻¹) en fonction du volume V_B (courbes 2 et 3 non identifiées).

Attention : l'échelle de pH est à gauche et l'échelle des concentrations molaires (en mmol.L⁻¹) est à droite !

Données :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+_{(aq)}].[HO^-_{(aq)}] = 1,0 \times 10^{-14}$
- Zones de virage de quelques indicateurs colorés usuels :

Indicateur	Couleur		Zone de virage	Largeur de la zone de virage
	Forme acide	Forme basique		
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	3,8 - 5,4	1,6
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 - 7,6	1,6
Rouge de méthyle	Jaune	Rouge	4,8 - 6,0	1,2
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7,2 - 8,8	1,6

A. Première partie : identification des courbes 2 et 3

Identifier les courbes 2 et 3 en justifiant l'évolution, avant et après l'équivalence, des concentrations molaires $[HF_{(aq)}]$ et $[F^-_{(aq)}]$.

B. Deuxième partie : l'acide fluorhydrique

1. À l'instant initial du dosage, déterminer :

- Les concentrations $[HF_{(aq)}]_0$ et $[F^-_{(aq)}]_0$, puis la concentration molaire apportée c_A de l'acide.
- La valeur pH_0 du pH de l'acide fluorhydrique.

2. a) Écrire l'équation chimique de la mise en solution du fluorure d'hydrogène dans l'eau.

b) Donner l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple HF/F⁻.

c) Calculer la constante d'acidité K_{A1} . Retrouver graphiquement cette valeur en utilisant conjointement les trois courbes.

C. Troisième partie : dosage de l'acide fluorhydrique

1. a) Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclusion ?
2. Déterminer graphiquement les coordonnées (V_E ; pH_E) du point d'équivalence E.
3. En déduire la concentration c_A en soluté apporté de l'acide fluorhydrique.
4. Quel(s) indicateur(s) coloré(s) conviendrait(en)t pour ce dosage ?

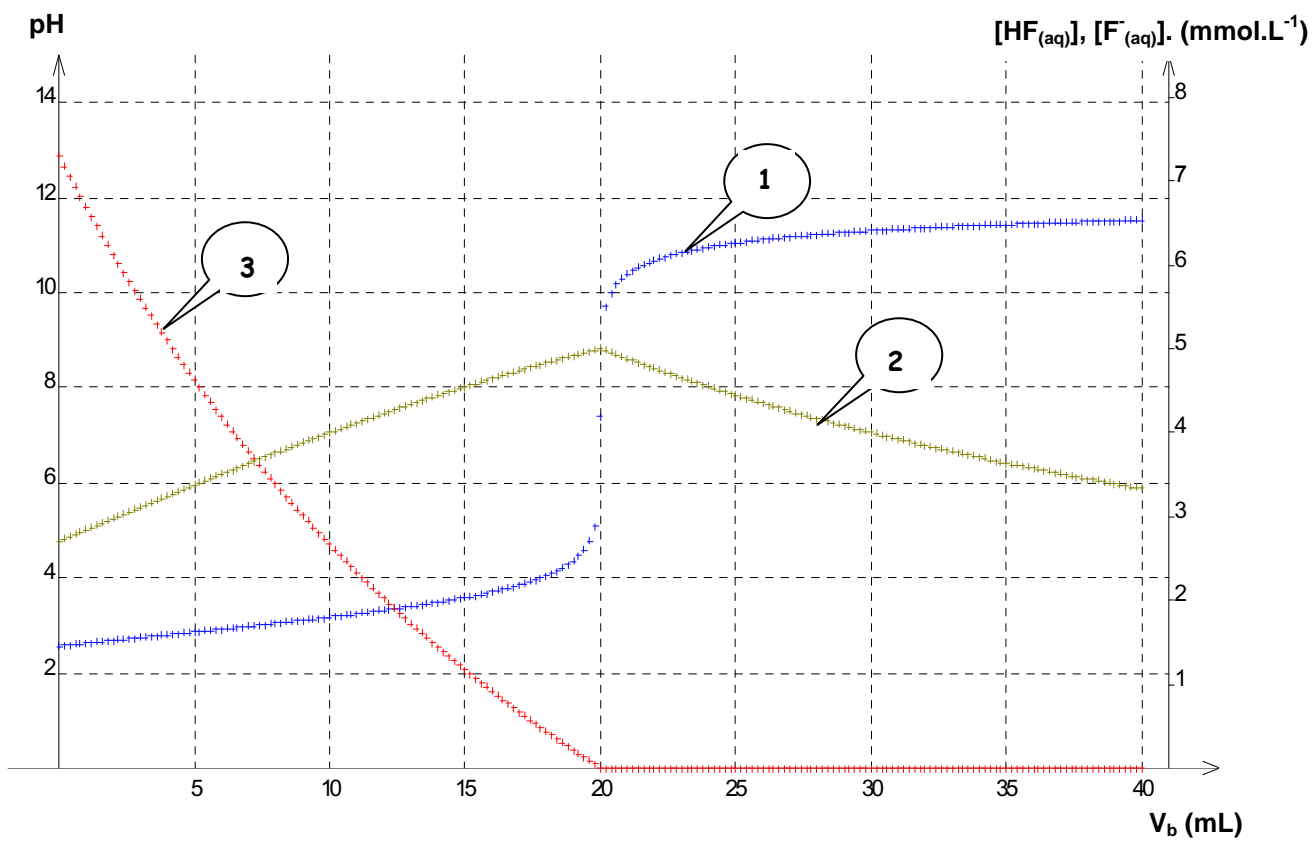
D. Quatrième partie : dosage de l'acide chlorhydrique

On souhaite simuler le dosage de $V_A = 20$ mL d'acide chlorhydrique de concentration c_A par la même solution d'hydroxyde de sodium.

Le tracé de la courbe 4 représentant les variations du pH en fonction du volume V_B de soude versé doit permettre de vérifier l'influence de la force de l'acide dosé sur la précision du dosage.

1. La constante d'acidité K_{A2} du couple HCl/Cl^- est égale à $2,0 \times 10^6$. Comment peut-on qualifier la mise en solution du chlorure d'hydrogène dans l'eau ?
2. En déduire :
a) La valeur du pH de l'acide chlorhydrique considéré.
b) L'équation de la réaction de titrage.
3. L'ion hydroxyde étant le réactif en excès après l'équivalence, la courbe 4 se superpose à la courbe 1 pour $V_B > V_E$. Tracer sur le graphe l'allure de la courbe 4.
4. Plus la constante d'acidité du couple auquel appartient l'acide dosé est grande, plus le dosage est précis.
Comparer K_{A1} et K_{A2} . Les courbes obtenues sont-elles conformes à la proposition ci-dessus ?

Annexe



Corrigé

A. Première partie : identification des courbes 2 et 3

Identifier les courbes 2 et 3 en justifiant l'évolution, avant et après l'équivalence, des concentrations molaires $[HF_{(aq)}]$ et $[F^-_{(aq)}]$.

Au cours du dosage de l'acide fluorhydrique, celui-ci est consommé lors de la réaction de titrage.

A l'équivalence, il a été entièrement consommé. La courbe 3 représente l'évolution de $[HF_{(aq)}]$.

La réaction de titrage produit les ions fluorure, dont la concentration augmente jusqu'à l'équivalence. Leur quantité reste ensuite constante, mais leur concentration diminue par effet de dilution. La courbe 2 représente l'évolution de $[F^-_{(aq)}]$.

B. Deuxième partie : l'acide fluorhydrique

1. À l'instant initial du dosage, déterminer :

a) Les concentrations $[HF_{(aq)}]_0$ et $[F^-_{(aq)}]_0$, puis la concentration molaire apportée c_A de l'acide.

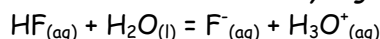
Par lecture graphique : (courbe 3) $[HF_{(aq)}]_0 = 7,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ et (courbe 2) $[F^-_{(aq)}]_0 = 2,7 \text{ mmol.L}^{-1}$

La conservation de la matière s'écrit : $c_A = [HF_{(aq)}]_0 + [F^-_{(aq)}]_0$ soit : $c_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

b) La valeur pH_0 du pH de l'acide fluorhydrique.

Lecture graphique (courbe 1) : $pH_0 = 2,5$

2. a) Écrire l'équation chimique de la mise en solution du fluorure d'hydrogène dans l'eau.



b) Donner l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple HF/F^- .

$$K_{A1} = \frac{[F^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[HF_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

c) Calculer la constante d'acidité K_{A1} . Retrouver graphiquement cette valeur en utilisant conjointement les trois courbes.

$$K_{A1} = \frac{[F^-_{(aq)}]_0 \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_0}{[HF_{(aq)}]_0} \Rightarrow K_{A1} = \frac{[F^-_{(aq)}]_0 \cdot 10^{-pH_0}}{[HF_{(aq)}]_0} \quad \text{soit } K_{A1} = \frac{2,7 \times 10^{-3} \times 10^{-2,5}}{7,3 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

$pH = pK_{A1} + \log \frac{[F^-_{(aq)}]}{[HF_{(aq)}]}$. A l'intersection des courbes 2 et 3, $[F^-_{(aq)}] = [HF_{(aq)}]$ lorsque $V_B = 7,2 \text{ mL}$.

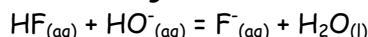
La valeur du pH est lue sur la courbe 1 : $pH = pK_{A1} = 3,0$.

$K_{A1} = 10^{-pK_{A1}}$, soit numériquement : $K_{A1} = 10^{-3,0} = 1,0 \times 10^{-3}$.

Résultat compatible avec la valeur précédente.

C. Troisième partie : dosage de l'acide fluorhydrique

1. a) Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.



b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclusion ?

$$K = \frac{[F^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[HF_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [HO^-_{(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{[F^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[HF_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [HO^-_{(aq)}]_{\text{éq}}} \Rightarrow K = \frac{K_{A1}}{K_e}$$

$$\text{soit } K = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-14}} = 1,2 \times 10^{11}$$

$K \gg 10^4$: la réaction est quasi-totale.

2. Déterminer graphiquement les coordonnées (V_E ; pH_E) du point d'équivalence E.

Par la méthode des tangentes : $V_E = 20 \text{ mL}$ et $pH_E = 7,4$

3. En déduire la concentration c_A en soluté apporté de l'acide fluorhydrique.

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$n(\text{HF}_{(aq)})_{\text{apportées}} = n(\text{HO}^-_{(aq)})_{\text{introduits à l'équivalence}} \Leftrightarrow c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_E \Leftrightarrow c_A = \frac{c_B \cdot V_E}{V_A}$$

$$\text{Soit : } c_A = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Quel(s) indicateur(s) coloré(s) conviendrait(en)t pour ce dosage ?

Un indicateur convient pour un dosage si sa zone de virage contient le pH de l'équivalence. Le rouge de crésol et le bleu de bromothymol conviennent tous deux.

D. Quatrième partie : dosage de l'acide chlorhydrique

1. La constante d'acidité K_{A2} du couple HCl/Cl^- est égale à $2,0 \times 10^6$. Comment peut-on qualifier la mise en solution du chlorure d'hydrogène dans l'eau ?

La constante d'acidité est la constante d'équilibre de la réaction de la mise en solution du chlorure d'hydrogène dans l'eau. Cette constante d'équilibre est supérieure à 10^4 . La réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est quasi-totale.

2. En déduire :

a) La valeur du pH de l'acide chlorhydrique considéré.

Par définition, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]$.

Or, la concentration en ions oxonium dans l'acide chlorhydrique est égale à la concentration molaire apportée en chlorure d'hydrogène: $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = c_A$.

Donc : $\text{pH} = -\log c_A$ soit $\text{pH} = 2,0$.

b) L'équation de la réaction de titrage.

Ce sont les ions oxonium qui sont dosés : $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

3. L'ion hydroxyde étant le réactif en excès après l'équivalence, la courbe 4 se superpose à la courbe 1 pour $V_B > V_E$.

Tracer sur le graphe l'allure de la courbe 4.

Pour $V_B < 20 \text{ mL}$, la courbe 4 est parallèle à la courbe 1, le pH initial étant égal à 2. A partir de $V_B = V_E$, les courbes 1 et 4 se superposent.

4. Plus la constante d'acidité du couple auquel appartient l'acide dosé est grande, plus le dosage est précis. Comparer K_{A1} et K_{A2} . Les courbes obtenues sont-elles conformes à la proposition ci-dessus ?

$K_{A2} > K_{A1}$: le dosage de l'acide chlorhydrique par une même solution d'hydroxyde de sodium doit être plus précis que le dosage de l'acide fluorhydrique. Le saut de pH de la courbe 4 étant plus grand que celui de la courbe 1, les courbes confirment le résultat énoncé.