

# PARTIE A

## CHIMIE INORGANIQUE

### ÉTUDE ET COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DE DIFFÉRENTES ESPÈCES EN SOLUTION AQUEUSE ET EN MILIEU ACÉTIQUE

Le sujet de chimie inorganique comporte **trois parties indépendantes** :

- Etude générale du comportement acido-basique du chlorure d'hydrogène et du bromure d'hydrogène
- Etude des propriétés acido-basiques de l'acide acétique en milieu aqueux
- Etude du comportement acido-basique du chlorure d'hydrogène et du bromure d'hydrogène en milieu acétique

**Données à 25 °C (298 K) :**

Tableau 1 : enthalpies molaires standard en phase gazeuse sous  $p_0 = 1,0$  bar

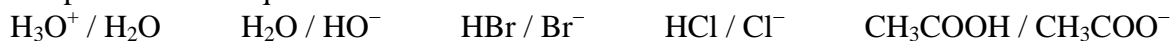
	HCl(g)	HBr(g)
$\Delta H_d^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	431,8	366,0
$\Delta H_e^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 365,3	- 343,1
$\Delta H_i^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1318	1318

Tableau 2 : enthalpies et entropies molaires standard en phase aqueuse pour les hydracides HX sous  $p_0 = 1,0$  bar

	HCl(aq)	HBr(aq)
$\Delta H_{ha}^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 17,6	- 20,9
$\Delta H_{hi}^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 1459,4	- 1425,5
$\Delta S_{di}^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	56,1	38,1

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Couples acido-basiques :



$$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$$

$$\text{pK}_e = 14,0$$

Conductivité ionique molaire :

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

# 1. Étude du comportement acido-basique du chlorure d'hydrogène et du bromure d'hydrogène en phase gazeuse et en solution aqueuse

## 1.1. Généralités

1.1.1. Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted. Citer un exemple d'acide.

1.1.2. Donner la définition d'une base au sens de Brønsted. Citer un exemple de base.

1.1.3. Définir un couple acido-basique à l'aide d'un exemple.

1.1.4. La constante d'acidité du couple  $AH/A^-$  est notée  $K_a$ . Écrire l'équation de la réaction permettant de définir la constante d'acidité.

1.1.5. Exprimer la constante d'acidité en fonction des concentrations des espèces présentes dans la réaction définie au 1.1.4.

1.1.6. Donner la définition d'une réaction acido-basique.

1.1.7. Donner l'exemple d'une réaction acido-basique ne faisant pas intervenir les couples de l'eau en précisant le rôle joué par chacune des espèces.

1.1.8. Donner un exemple de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau en tant qu'acide.

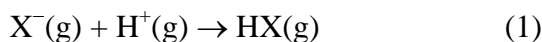
1.1.9. Donner un exemple de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau en tant que base.

1.1.10. L'eau est qualifiée de solvant amphiprotique. Justifier cette appellation.

## 1.2. Etude de l'acidité du bromure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse

On utilisera le symbole de la flèche ( $\rightarrow$ ) au lieu du signe égal ( $=$ ) afin d'éviter toute confusion quant au sens de la transformation.

On étudie, en phase gazeuse, la réaction de fixation d'un proton, noté  $H^+(g)$ , par une base, notée  $X^-(g)$  :



On note  $\Delta H_p^\circ$  la chaleur échangée avec le milieu extérieur à pression constante. Cette grandeur est négative, ce qui signifie que cette réaction libère de l'énergie vers le milieu extérieur.

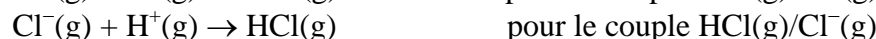
$\Delta H_p^\circ(X^-)$  est appelée enthalpie standard de protonation de  $X^-$ .

On définit également l'affinité protonique de  $X^-$ , notée  $A_p(X^-)$  telle que :  $\Delta H_p^\circ(X^-) = -A_p(X^-)$ .

1.2.1. La réaction (1) est-elle endothermique, exothermique ou athermique ? Justifier la réponse.

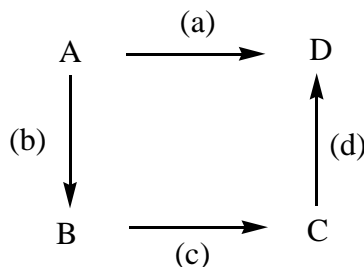
1.2.2. On souhaite calculer l'affinité protonique des ions bromure et chlorure ( $X^- = Br^-$  ou  $Cl^-$ ).

On considère les réactions de protonation suivantes :



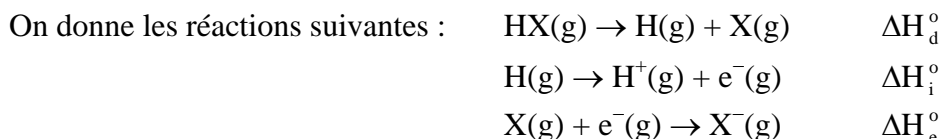
Le calcul de  $\Delta H_p^\circ(X^-)$  nécessite la construction d'un cycle thermodynamique par la méthode présentée ci-dessous.

La réaction (a)  $A \rightarrow D$  peut se décomposer sous la forme d'un cycle faisant intervenir les réactions (b), (c) et (d).



La réaction (a) est une combinaison des réactions (b), (c) et (d) et s'écrit (en tenant compte du sens des flèches) de la manière suivante :  $(a) = (b) + (c) + (d)$ .

D'après le premier principe de la thermodynamique, on peut établir une relation entre les enthalpies standard de réaction :  $\Delta H^\circ(a) = \Delta H^\circ(b) + \Delta H^\circ(c) + \Delta H^\circ(d)$ .



Représenter un cycle permettant de décomposer la réaction (1) en faisant intervenir les espèces HX(g), H(g), X(g), H<sup>+</sup>(g) et X<sup>-</sup>(g) et les réactions citées ci-dessus.

**1.2.3.** Montrer que  $\Delta H_{\text{p}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{d}}^{\circ} - \Delta H_{\text{i}}^{\circ} - \Delta H_{\text{e}}^{\circ}$ .

**1.2.4.** Calculer  $\Delta H_{\text{p}}^{\circ}(\text{Cl}^{-})$  pour les ions chlorure et  $\Delta H_{\text{p}}^{\circ}(\text{Br}^{-})$  pour les ions bromure, à l'aide des données du tableau 1.

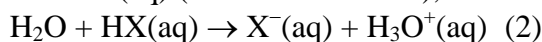
**1.2.5.** En déduire les affinités protoniques :  $A_{\text{p}}(\text{Cl}^{-})$  et  $A_{\text{p}}(\text{Br}^{-})$ .

**1.2.6.** Déduire des valeurs numériques précédentes qui, du bromure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène, est l'acide le plus fort en phase gazeuse. Justifier la réponse.

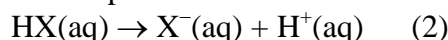
### 1.3. Etude de l'acidité du bromure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène en solution aqueuse

On cherche désormais à comparer la force des acides précédents en solution aqueuse.

L'eau réagit avec l'hydracide, noté HX(aq) (avec X = Br ou Cl), selon la réaction suivante :



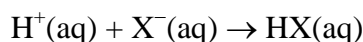
On écrira l'équation (2) sous la forme simplifiée :



On veut calculer la constante d'acidité de ces acides afin de retrouver la conclusion du **1.2.6**. La constante d'acidité est reliée aux grandeurs thermodynamiques par la relation :

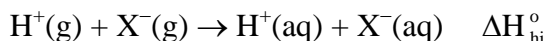
$$K_{\text{a}} = e^{\frac{\Delta H_{\text{di}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\text{di}}^{\circ}}{RT}} \quad \text{avec } \Delta H_{\text{di}}^{\circ} \text{ en J.mol}^{-1}, \Delta S_{\text{di}}^{\circ} \text{ en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, T \text{ en K.}$$

$\Delta S_{\text{di}}^{\circ}$  et  $\Delta H_{\text{di}}^{\circ}$  sont respectivement l'entropie standard et l'enthalpie standard de la réaction :



$\Delta S_{\text{di}}^{\circ}$  est donnée dans le tableau 2 (page 1).

$\Delta H_{\text{di}}^{\circ}$  est calculée, comme précédemment, par un cycle faisant intervenir les réactions suivantes :



**1.3.1.** Montrer, à l'aide d'un cycle, que :  $\Delta H_{\text{di}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ha}}^{\circ} - \Delta H_{\text{hi}}^{\circ} + \Delta H_{\text{p}}^{\circ}$ .

**1.3.2.** Calculer  $\Delta H_{\text{di}}^{\circ}(\text{HBr})$  et  $\Delta H_{\text{di}}^{\circ}(\text{HCl})$  à l'aide des données du tableau 2.

**1.3.3.** Calculer  $K_{\text{a}}(\text{HBr}/\text{Br}^{-})$  et  $K_{\text{a}}(\text{HCl}/\text{Cl}^{-})$  à la température de 25 °C.

**1.3.4.** Calculer  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HBr}/\text{Br}^{-})$  et  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCl}/\text{Cl}^{-})$ .

**1.3.5.** Le résultat est-il en accord avec celui de la question du **1.2.6** ?

**1.3.6.** Les valeurs numériques obtenues sont négatives. Que peut-on dire de la force de ces deux acides dans l'eau ?

**1.3.7.** On envisage le dosage d'un mélange contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Peut-on doser séparément les deux acidités ? Justifier la réponse.

## 2. Etude d'un autre solvant que l'eau : l'acide acétique

### 2.1. Détermination des propriétés acido-basiques de l'acide acétique en solution aqueuse par pH-métrie

Afin de comparer le comportement de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, on se propose de réaliser un titrage d'un mélange contenant ces deux acides, en utilisant le mode opératoire suivant :

- Verser, dans un bécher de 150 mL,  $V = 25$  mL d'eau déminéralisée et une prise d'essai  $E_A = 25,0$  mL d'une solution aqueuse (S) contenant :
  - de l'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_{Cl}$  comprise entre 0,04 et 0,06 mol.L<sup>-1</sup>
  - de l'acide acétique de concentration molaire  $C_{AH}$  comprise entre 0,06 et 0,11 mol.L<sup>-1</sup>
- Doser cette prise d'essai par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire  $C_B = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup>. On note  $V_B$ , le volume de soude versé.

La courbe de dosage obtenue figure en annexe 1.

2.1.1. Ecrire les équations des réactions qui se produisent lors du dosage.

2.1.2. Quel acide dose-t-on en premier ? Justifier.

2.1.3. Déterminer les valeurs des volumes aux équivalences. On note  $V_{E1}$  le volume obtenu à la première équivalence et  $V_{E2}$  le volume obtenu à la deuxième équivalence.

2.1.4. Exprimer les concentrations molaires  $C_{Cl}$  et  $C_{AH}$  en fonction des volumes  $E_A$ ,  $V_{E1}$ ,  $V_{E2}$  et de la concentration molaire  $C_B$ .

2.1.5. Calculer numériquement  $C_{Cl}$  et  $C_{AH}$ .

2.1.6. Quelle est la composition qualitative du mélange pour  $V_B = V_{E1}$  ?

2.1.7. Donner l'expression littérale du pH pour  $V_B = V_{E1}$ .

2.1.8. Faire l'application numérique.

2.1.9. Comparer cette valeur à celle lue sur la courbe de dosage de l'annexe 1.

2.1.10. Quelle est la composition qualitative du mélange pour  $V_B = V_{E2}$  ?

2.1.11. Donner l'expression littérale du pH pour  $V_B = V_{E2}$ .

2.1.12. Faire l'application numérique.

2.1.13. Comparer cette valeur à celle lue sur la courbe de dosage de l'annexe 1.

2.1.14. En quel point de la courbe peut-on lire la valeur numérique du  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  ?

2.1.15. Donner la valeur numérique du  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  lue sur la courbe.

## 2.2. Détermination du $pK_a$ du couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$ par la méthode de Sillen

On se propose d'utiliser une autre méthode graphique pour déterminer le  $pK_a$  d'un couple acide faible/base faible  $AH/A^-$ , qui fait appel à la superposition de deux courbes sur un même diagramme :  
 $\log [AH]$  en fonction du pH                       $\log [A^-]$  en fonction du pH

Pour conduire cette étude, on réalise le dosage conductimétrique d'une prise d'essai  $E_{A2} = 10,0$  mL d'une solution aqueuse d'acide acétique à la concentration molaire  $C_{A2} = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup> par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire  $C_{B2} = 0,100$  mol. L<sup>-1</sup>. On ajoute un volume  $V = 90,0$  mL d'eau déminéralisée afin de pouvoir négliger la dilution lors du dosage et par conséquent lors des calculs.

**2.2.1.** Quel matériel doit-on utiliser pour réaliser une mesure conductimétrique ?

**2.2.2.** Donner l'expression littérale de  $[CH_3COO^-]$  avant l'équivalence en fonction de la conductivité  $\sigma$ , de  $\lambda^\circ(Na^+)$  et de  $\lambda^\circ(CH_3COO^-)$ .

**2.2.3.** Compléter le tableau de l'annexe 2 (**A RENDRE AVEC LA COPIE**).

**2.2.4.** Compléter le diagramme de l'annexe 3, en traçant la courbe représentant  $\log [CH_3COO^-]$  en fonction du pH (**A RENDRE AVEC LA COPIE**).

**2.2.5.** Déterminer graphiquement sur l'annexe 3 la valeur du  $pK_a$  en justifiant le raisonnement.

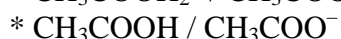
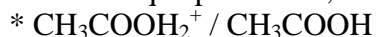
**2.2.6.** En comparant cette valeur numérique aux  $pK_a$  obtenus pour l'acide chlorhydrique et pour l'acide bromhydrique, classer les trois acides étudiés selon la force de leur acidité.

## 3. Comportement des acides HCl et HBr en milieu acétique

L'acide acétique est un solvant amphiprotique, comme l'eau, mais moins dissociant qu'elle. Il peut également dissoudre les espèces ioniques en les solvatant.

### 3.1. Généralités

De même que pour l'eau, on peut définir deux couples acido-basiques :



On définit également un équilibre d'autoprotolyse dont la constante d'équilibre, notée  $K$  peut être obtenue par la relation :  $K = [CH_3COOH_2^+] \times [CH_3COO^-] = 1,0 \times 10^{-15}$  à 298 K.

**3.1.1.** Ecrire l'équation d'autoprotolyse pour le solvant acide acétique, dont  $K$  est la constante d'équilibre.

**3.1.2.** Indiquer la valeur du « pH » à la neutralité. Le raisonnement pourra se faire par analogie avec les propriétés de l'eau solvant.

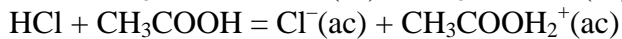
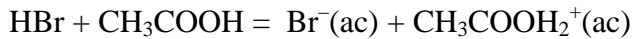
### 3.2. Dosage des solutions d'acide bromhydrique et d'acide chlorhydrique en milieu acétique par la pyridine

Les deux acides HBr et HCl ne peuvent pas être dosés séparément en solution aqueuse : on dit que l'eau nivelle la force des acides.

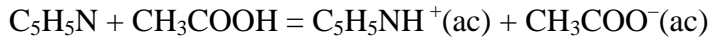
Le caractère peu dissociant de l'acide acétique va permettre de les séparer, de les classer selon leur force et de retrouver les conclusions obtenues dans la première partie.

On considère une solution ( $S_{HCl}$ ) contenant de l'acide chlorhydrique et une solution ( $S_{HBr}$ ) contenant de l'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique pur. Ces solutions de concentrations voisines sont titrées par une solution de pyridine ( $C_5H_5N$ ) dissoute dans l'acide acétique.

Les équilibres suivants s'établissent dans les solutions ( $S_{\text{HCl}}$ ) et ( $S_{\text{HBr}}$ ) ; le symbole (ac) indique que l'espèce est solvatée par des molécules d'acide acétique, solvant du milieu réactionnel :



La solution de pyridine dans l'acide acétique est le siège de l'équilibre suivant :



On dose ensuite par la solution de pyridine en milieu acétique la solution ( $S_{\text{HCl}}$ ) puis la solution ( $S_{\text{HBr}}$ ). Les courbes obtenues sont superposées et figurent en annexe 4.

**3.2.1.** Ecrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide bromhydrique par la pyridine en tenant compte des équilibres donnés précédemment.

**3.2.2.** Ecrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide chlorhydrique par la pyridine en tenant compte des équilibres donnés précédemment.

**3.2.3.** Comparer les valeurs des « pH » pour les deux courbes lorsque  $V_{\text{pyridine}} = 0 \text{ mL}$ .

**3.2.4.** Comparer les valeurs des « pH » obtenus aux deux équivalences.

**3.2.5.** Ces courbes présentent-elles des points d'inflexion à la demi-équivalence ?

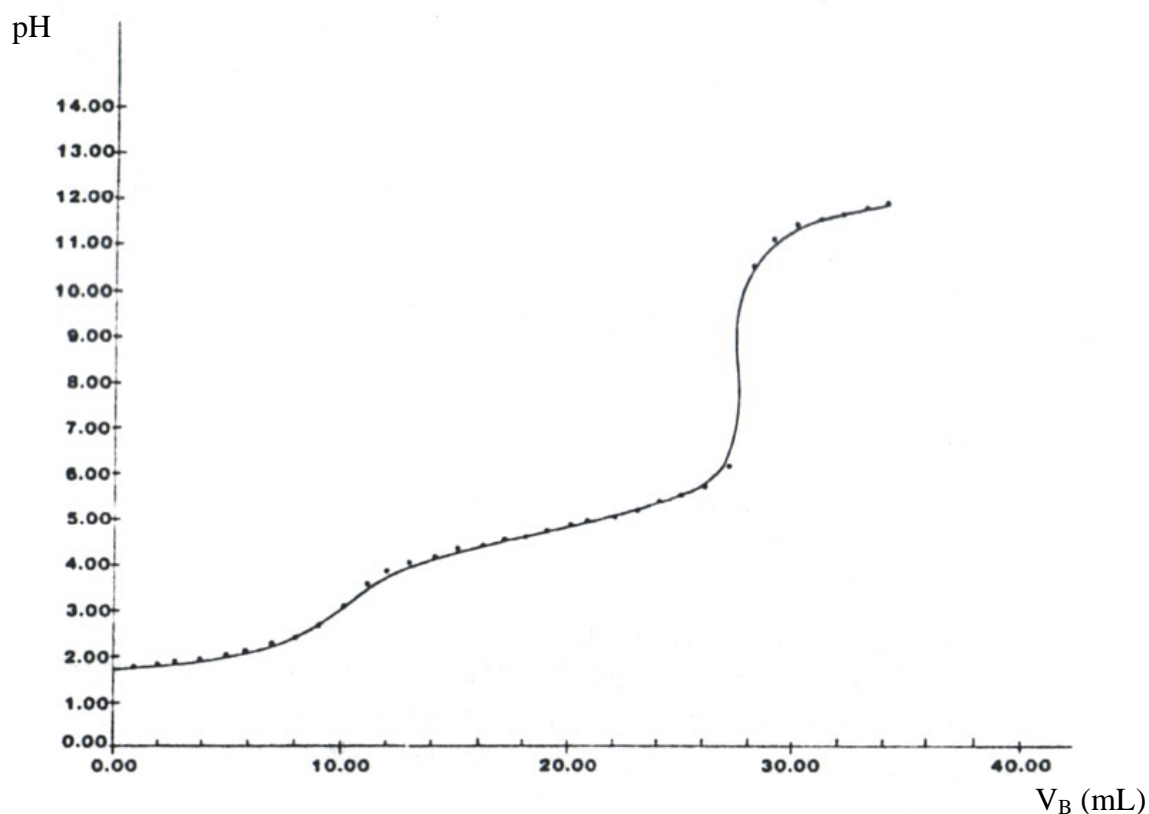
**3.2.6.** Comparer le saut de pH pour ces deux courbes.

**3.2.7.** Compte tenu des résultats précédents, conclure sur la force relative de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique en milieu acétique. Justifier.

**3.2.8.** Comparer cette conclusion à celle obtenue à la question **1.2.6**.

ANNEXE 1 : dosage d'une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique  
par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

**(A RENDRE AVEC LA COPIE)**



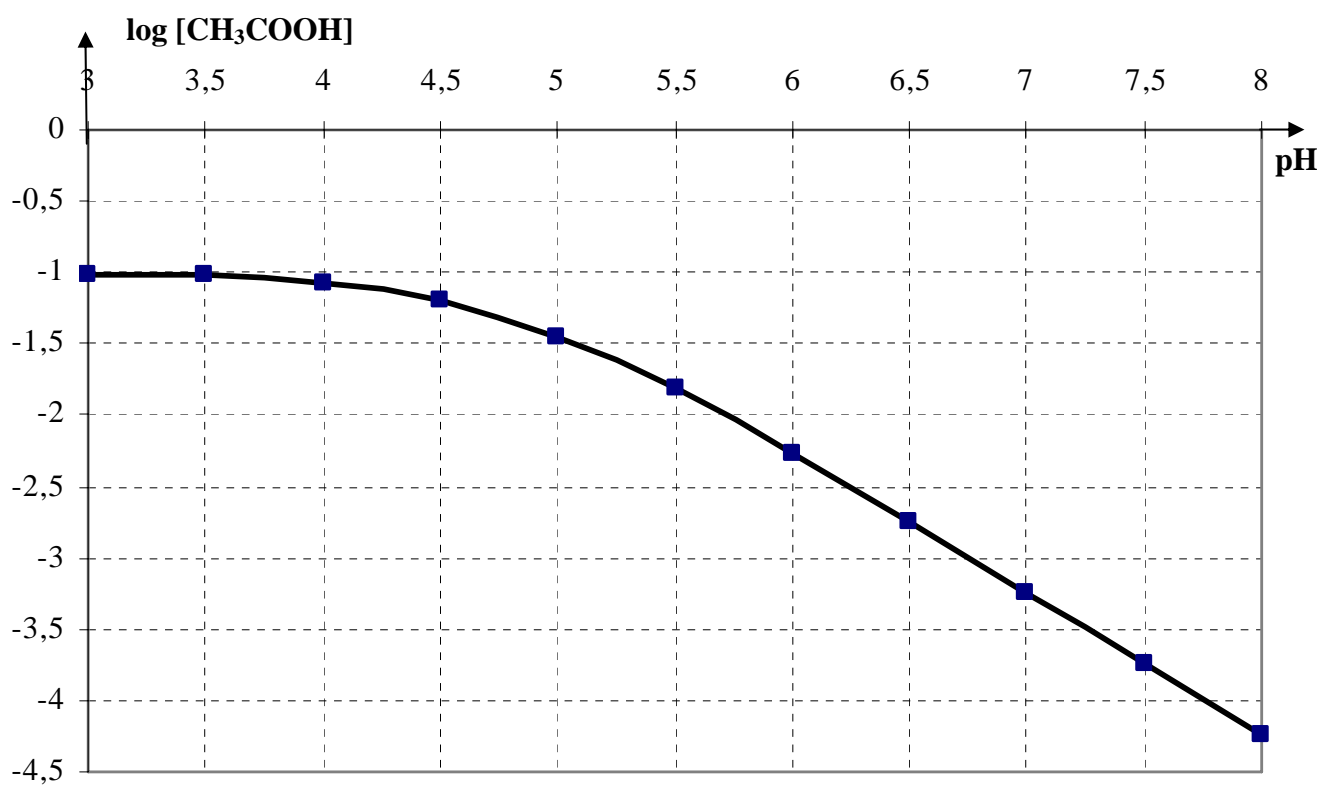
ANNEXE 2 : tableau donnant l'évolution de la conductivité et du pH lors du dosage pH-métrique  
d'une solution aqueuse d'acide acétique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

**(A RENDRE AVEC LA COPIE)**

$\sigma$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	<b>16</b>	<b>48</b>	<b>137</b>	<b>327</b>	<b>582</b>	<b>773</b>	<b>862</b>	<b>905</b>	<b>909</b>
<b>pH</b>	<b>3,0</b>	<b>3,5</b>	<b>4,0</b>	<b>4,5</b>	<b>5,0</b>	<b>5,5</b>	<b>6,0</b>	<b>7,0</b>	<b>8,0</b>
<b>[CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] en mol.L<sup>-1</sup> dans le mélange</b>	$1,8 \times 10^{-4}$								
<b>[CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] en mol. L<sup>-1</sup> non dilué</b>	$1,8 \times 10^{-3}$								
<b>log[CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] non dilué</b>									

ANNEXE 3 : Courbe log [CH<sub>3</sub>COOH] en fonction du pH

(A RENDRE AVEC LA COPIE)



ANNEXE 4 : Courbes pH-métrique du dosage des solutions (S<sub>HCl</sub>) et (S<sub>HBr</sub>)  
par la solution de pyridine en milieu acétique

