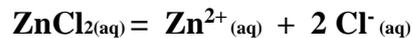


**Q1.** L'acide chlorhydrique est un acide fort dans l'eau, ce qui signifie que la réaction de solvolysse est totale et par conséquent on a  $[Cl^-]_{\text{initial}} = c_{HCl}$   
 Pour la réaction (1), on peut alors dresser le bilan de matière suivant



<b>Etat initial</b>	c		$c_{HCl}$
Etat d'équilibre	$c - x$	x	$c_{HCl} + 2x$

L'équation vérifiée par x se déduit simplement de la loi d'action des masses :  $Q_{r \text{ équilibre}} = K_1$   
 Soit, en se plaçant dans le cadre d'une solution infiniment diluée,  $\frac{[Zn^{2+}][Cl^-]^2}{[ZnCl_2]c^{02}} = K_1$  ou

$$\frac{x (c_{HCl} + 2x)^2}{(c - x) c^{02}} = K_1$$

Il s'agit d'une équation du 3<sup>ème</sup> degré pour laquelle on n'a pas de solution analytique, d'où la résolution numérique.

La courbe peut être décomposée en deux parties pratiquement rectilignes.

**Hypothèse 1 :** la concentration de la solution d'acide chlorhydrique est très élevée.

Par effet d'ions communs, la réaction est alors déplacée en sens inverse, autrement dit la réaction est peu avancée et par conséquent cette hypothèse peut se traduire par  $2x \ll c_{HCl}$  et  $x \ll c$

Alors

$$\frac{x (c_{HCl})^2}{c c^{02}} \approx K_1 \quad \text{soit} \quad \frac{x (c_{HCl})^2}{c c^{02}} \approx \frac{K_1 c c^{02}}{(c_{HCl})^2} \quad \text{et} \quad \log(x) = \log(K_1 c) - 2 \log\left(\frac{c_{HCl}}{c}\right)$$

**Log (x) : fonction affine de log (c<sub>HCl</sub>)**

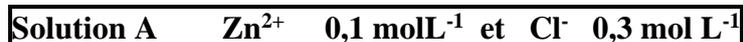
**Hypothèse 2 :** la réaction (1) est quantitative, ce qui se traduit par  $x = c$  et  **$\log(x) = \log(c) = -1$**

**Q2.** Pour la solution A  $c_{HCl} = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  ou  $\log(c_{HCl}) = -1$ , par lecture graphique (figure 1), on obtient  $x = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ .

Or la quantité de  $ZnCl_2$  introduite vérifie  $n(ZnCl_2) = m / M = 1,36 / 136,4 = 0,01 \text{ mol}$

et  $c = n / V = 0,01 / 0,1 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ .

En d'autres termes, dans la solution A la réaction (1) est quantitative; elle contient majoritairement les ions  $Zn^{2+}$  et  $Cl^-$



**Espèce prédominante :  $Zn^{2+}$**

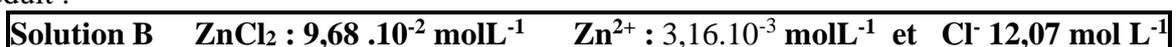
**Q3.** En revenant aux notions de base :

$$c_{HCl} = \frac{n(HCl)}{V} = \frac{m(HCl)}{M_{HCl}V} = \frac{0,37m(\text{solution})}{M_{HCl}V} = \frac{0,37\rho(\text{solution})V}{M_{HCl}V}$$

A.N  **$c_{HCl} = 12,06 \text{ molL}^{-1}$**

**Q4.** De même, par lecture graphique, pour  $\log(c_{HCl}) = \log(12,06) = 1,08$ , on obtient  $\log x = -2,5$  soit  $x = 3,16 \cdot 10^{-3}$

On en déduit :



**Espèce prédominante :  $ZnCl_2$**

**Dosage de l'ion  $Zn^{2+}$  en solution aqueuse**

**Q6.** E : bécher de 100 mL contenant la solution à doser

C : pipette jaugée pour prélever avec précision la solution  $S_0$

D : pipette graduée pour prélever la solution tampon ; il n'est pas nécessaire que ce volume soit ultra précis, on pourrait aussi utiliser la seringue A

F : éprouvette graduée, encore moins précise que la pipette graduée pour prélever le solvant éthanol

B : Pipette Pasteur pour prélever la solution de dithizone

**Q7.** Une solution tampon est par définition une solution dont le pH ne varie pratiquement pas par addition modérée d'acide ou de base, ni par dilution.

*Pour calculer le pH il suffit d'appliquer la méthode générale de détermination de la composition d'une solution à l'équilibre ....(bilan des espèces introduites, recherche de la réaction prépondérante, application de la LAM à cette réaction pour déterminer son avancement volumique  $x$  à l'équilibre et relier le pH à  $x$ ....)*

A partir des espèces introduites pour préparer la solution tampon, on détermine la réaction prépondérante :



Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière :

$$[CH_3COO^-]_{eq} = [CH_3COO^-]_0 \quad \text{et} \quad [CH_3COOH]_{eq} = [CH_3COOH]_0$$

$$\text{Ainsi } pH = pKa + \log \left( \frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \right) = pKa + \log \left( \frac{[CH_3COO^-]_0}{[CH_3COOH]_0} \right) = pKa + \log \left( \frac{n(CH_3COO^-)_0}{n(CH_3COOH)_0} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. } \quad n(CH_3COO^-)_0 &= n(CH_3COONa)_0 ; M(CH_3COONa) = 82,0 \text{ g mol}^{-1} \\ n(CH_3COO^-)_0 &= 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \\ n(CH_3COOH)_0 &= 1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\boxed{pH = 5,0}$$

**Q8.** La formation de l'hydroxyde de zinc est modélisée par la réaction d'équation bilan :



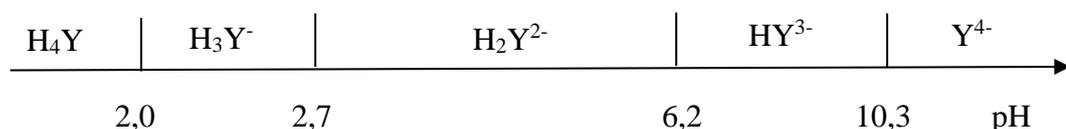
L'apparition du précipité est observée (déplacement dans le sens direct) si  $Q_r < K^\circ$ , soit  $[Zn^{2+}] [HO^-]^2 > K_S$

$$\text{Or } pH = 14 + \log [HO^-], \text{ le pH d'apparition vérifie la relation } pH > 14 + \frac{1}{2} \log \left( \frac{K_S}{[Zn^{2+}]} \right)$$

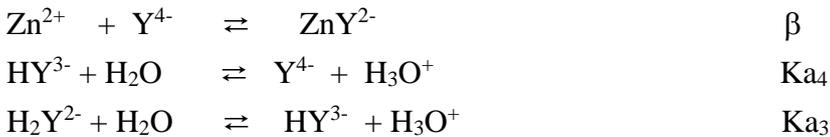
$$\text{A.N. } \quad \boxed{pH > 7,2}$$

La présence de la solution tampon empêche la formation de l'hydroxyde.

**Q9.** Sans difficulté :



**Q10.** Le titrage est basé sur la formation du complexe  $ZnY^{2-}$ , l'équation bilan de la réaction support doit être écrite avec les espèces introduites et prédominantes dans le milieu, c'est-à-dire ici en particulier  $H_2Y^{2-}$  (pH = 5)

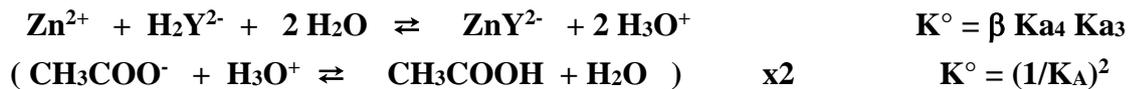


**Q11.** Cette réaction s'accompagne de la formation de  $H_3O^+$  et donc de la diminution du pH. En présence du tampon, les ions oxonium sont neutralisés par la réaction équilibrée :



*Remarque :* la réaction de titrage sans tampon aurait une constante d'équilibre  $K^\circ = \beta K_{a4} K_{a3} = 10^{0,2}$ ; elle ne serait pas quantitative ...

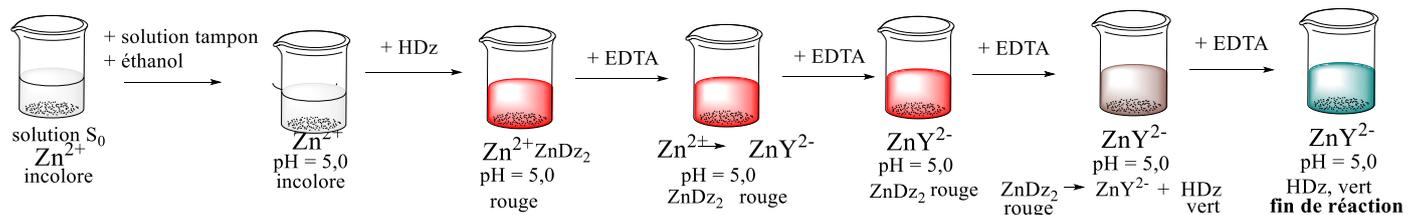
**Q12.** Finalement, l'équation bilan de la réaction de titrage s'écrit :



$$K^\circ = \frac{\beta K_{a4} K_{a3}}{K_A^2} = 10^{9,8}$$

On notera que cette réaction est bien quantitative, et qu'elle peut donc servir de support à un titrage, d'où l'intérêt de la solution tampon.

**Q13 ... « S'appropriier – Analyser »**



On détecte la fin de la réaction (assimilée à l'équivalence) avec l'apparition de la couleur verte.

**Q14.** En se basant sur la stoechiométrie de la réaction de titrage, la relation à l'équivalence s'écrit :

$$n ( H_2Y^{2-} )_0 \rightarrow v_e = n ( Zn^{2+} )_0$$

soit pour les 5 mL de solution dosés  $n ( Zn^{2+} )_0 = 0,01 * 12,9 * 10^{-3} = 0,129$  mmole

On a préparé 100 mL de solution, d'où finalement

$$\boxed{m(ZnCl_2) = 20 C_{EDTA} V_e \cdot M ( ZnCl_2)}$$

$$\boxed{m = 352 \text{ mg}}$$