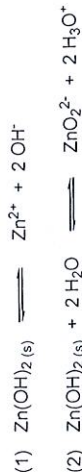


I. Hydroxydes amphotères

L'hydroxyde de zinc participe aux équilibres suivants :



1) a. Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

b. A quel pH correspond la solubilité minimale ?

c. Que vaut cette solubilité minimale ?

2) On part d'une solution $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 0$ et on ajoute progressivement une solution de soude concentrée (effet de dilution négligeable).

a. Définir l'intervalle de pH pour lequel le précipité est observé. Déduire la solubilité limite hors de cet intervalle.

b. Etablir les équations des droites décrivant la courbe $\log s = f(\text{pH})$. Définir la zone où l'approximation linéaire ne se justifie plus (arrondi de la courbe réelle).

c. Représenter $\log s = f(\text{pH})$.

Données, à 25°C :

Pour (1), $K_{s1} = 10^{-16,4}$

Pour (2), $K_{s2} = 10^{-29}$

Pour le produit ionique de l'eau, $K_e = 10^{-14}$

II. Contrôle de connaissance sur les TP : dosage de l'urée (méthode directe)

On procède initialement à l'hydrolyse de 25 mL d'une solution d'urée à doser par l'addition de 0,5 mL d'une solution d'uréase.

1) Décrire précisément comment réaliser cette opération en indiquant notamment la verrerie utilisée.

2) a. Donner la formule développée plane de l'urée.

b. En quoi la solution d'uréase est-elle nécessaire et que peut-on attendre d'indésirable si elle ne remplit pas sa fonction ?

La réaction précédente conduit à un mélange d'ammonium NH_4^+ et de carbonate CO_3^{2-} .

3) Dans quelles proportions sont ces 2 espèces ? Faire la relation du nombre de moles de chacune à celui d'urée présent initialement dans la prise d'essai.

4) a. Du point de vue acido-basique, ces 2 espèces, NH_4^+ et CO_3^{2-} , sont-elles compatibles ? Justifier votre réponse à l'aide d'un schéma illustratif.

b. Si non compatibles, quelle est la réaction quantitative qui en résulte ?

On procède ensuite au dosage par de l'acide chlorhydrique à $0,1000(2) \text{ mol.L}^{-1}$.

5) Quelle est la verrerie utilisée pour la solution de HCl ?

6) Quelles sont les réactions de dosage à considérer ?

On enregistre la courbe de variation de pH en fonction du volume ajouté de la solution de HCl.

7) a. Combien la courbe comporte-t-elle de sauts de pH ?

b. Lequel de ces derniers est-il préférable d'exploiter et pour quelle raison ?

On obtient aux 2 équivalences : $v_{e1} = 10,00 \text{ mL}$ et $v_{e2} = 20,00 \text{ mL}$

8) a. Etablir la formule reliant la concentration en urée de la solution à doser aux données disponibles.

b. Appliquant la formule précédente, calculer la valeur de concentration inconnue.

Sont fournies en annexe les caractéristiques d'incertitude de la verrerie utilisée.

9) a. Par quelle formule peut-on calculer l'incertitude type de la concentration en urée trouvée précédemment ?

b. Calculer cette incertitude.

c. Comment intégrer cette dernière dans l'expression du résultat de concentration ?

Ce même dosage peut être réalisé sans mesure pHmétrique au moyen d'un indicateur coloré visuel.

10) Calculer le pH à l'équivalence (celle exploitée pour le calcul de concentration).

11) Quel serait l'indicateur le plus adapté parmi la liste donnée en annexe ? Justifier votre réponse.

QUESTION SUBSIDIAIRE

L'emploi de cet indicateur entraîne une erreur de titrage par excès.

12) a. Expliquer cette notion en l'illustrant par un schéma.

b. Calculer l'erreur correspondante.

Données, à 25°C :

Couple acide/base	Valeur de $\text{p}K_a$
$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$	6,3
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,2

ANNEXE 1

Tableaux des caractéristiques d'incertitude pour la verrerie de précision

Fiole Jaugée	Volume (ml)	Tolérance (ml)	u	%u/v
20 mL	20	0.03	0.020	0.10
25 mL	25	0.04	0.023	0.09
50 mL	50	0.06	0.039	0.08
100 mL	100	0.1	0.057	0.06
200 mL	200	0.15	0.083	0.04
250 mL	250	0.15	0.095	0.04
500 mL	500	0.25	0.171	0.03
1000 mL	1000	0.4	0.297	0.03

Pipette	Volume (ml)	Tolérance (ml)	u	%u/v
1 mL	1	0.008	0.004	0.35
2 mL	2	0.01	0.005	0.25
3 mL	3	0.015	0.007	0.23
5 mL	5	0.015	0.008	0.16
10 mL	10	0.02	0.012	0.12
15 mL	15	0.025	0.013	0.09
20 mL	20	0.03	0.015	0.08
25 mL	25	0.03	0.016	0.06
50 mL	50	0.05	0.025	0.05

Burette	Volume (ml)	Tolérance (ml)	Vol Versé (mL)	u	%u/v
µ-burette 10 mL	10	0.01	10	0.016	0.16
25 mL grad 1/20	25	0.03	25	0.022	0.09
25 mL grad 1/10	25	0.03	25	0.028	0.11

ANNEXE 2

Indicateurs colorés usuels

Nom usuel (A) acide, (B) base	Intervalle de pH du virage	Virage coloré acide → base alcaline
Rouge d'ortho-crésol (B) (intervalle acide)	0.2-1.8	rouge-jaune
Bleu de thymol (B) (intervalle acide)	1.2-2.8	rouge-jaune
Dinitro 2,4-phénol (A)	2.4-4.0	incoloré-jaune
Jaune de méthyle (B)	2.9-4.0	rouge-jaune
Méthyl-orange ou hélianthine (B)	3.2-4.5	rouge-orange
Bleu de bromophénol (A)	3.0-4.6	jaune-bleu violet
Vert de bromocrésol (A)	4.0-5.6	jaune-bleu
Rouge de méthyle (A)	4.4-6.2	rouge-jaune
Violet de bromocrésol (A)	5.2-6.8	jaune-violet
Rouge de chlorophénol (A)	5.4-6.8	jaune-rouge
Bleu de bromothymol (A)	6.2-7.6	jaune-bleu
Rouge de phénol (A)	6.4-8.0	jaune-rouge
Rouge neutre (B)	6.8-8.0	rouge-jaune
Rouge de crésol (A) (intervalle basique)	7.2-8.8	jaune-rouge
α naphtholphaléine (A)	7.3-8.7	rose-vert
Bleu de thymol (A) (intervalle basique)	8.0-9.6	jaune-bleu
Phénolphthaléine (A)	8.0-10.0	incoloré-rouge violet
Thymolphthaléine (A)	9.4-10.6	incoloré-bleu
Jaune d'alizarine (A)	10.0-12.0	jaune-rouge brun
Bleu de Nil	10.1-11.1	bleu-rouge
Bleu Poirier	11.0-13.0	bleu-violet rose