

# Exercice 1 - Etat final

1)  $c = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

HCl  $\rightarrow$  acide fort



EI	c	Solvant	0	0
EF	0	Solvant	c	c

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{acide fort}]_i$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(c) \Rightarrow \text{pH} = 1,3$$

2)  $c_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$K_A = 10^{-4,8}$$

Réaction quasi-nulle  $K_A \ll 1$ .



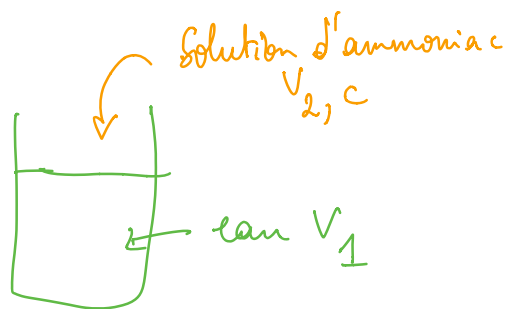
EI	$c_0$	Solvant	0	0
EF	$c_0$	Solvant	$x_{eq}$	$x_{eq}$

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} = \frac{x_{eq}^2}{c_0}$$

Donc,  $x_{eq} = \sqrt{K_A \times C_0}$  or,  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log x_{eq}$

$$pH = -\frac{1}{2} \log (K_A \times C_0) \Rightarrow \boxed{pH = 4,4}$$

3)  $V_1 = 30 \text{ ml}$  et  $V_2 = 10 \text{ ml}$   $c = 5 \text{ mol.l}^{-1}$ .



Dilution:

$$c' = \frac{c V_2}{(V_1 + V_2)}$$

$c'$  la concentration en ammoniac juste après le mélange.

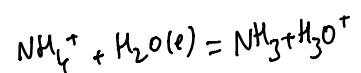


La constante d'équilibre de cette réaction est  $K^o = \frac{[NH_4^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{[NH_3]_{eq}}$

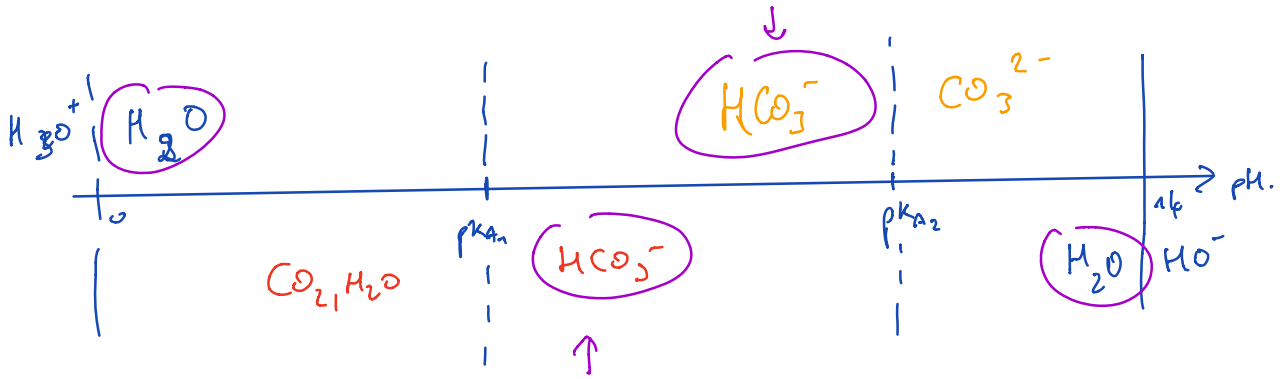
Or,  $K_e = [OH^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq} \rightarrow$  Autoprotolyse de l'eau

$$\text{donc, } K^o = \frac{[NH_4^+]_{eq} K_e}{[NH_3]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}$$

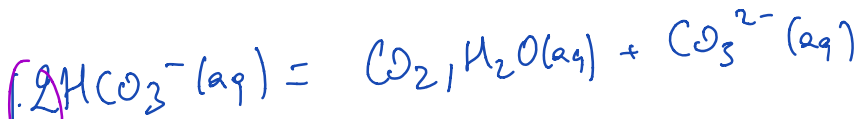
$$K^o = K_e \times \frac{1}{\frac{[NH_3]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}} = \frac{K_e}{K_A}$$







$$K^0 = 10^{pK_{A1} - pK_{A2}} = 10^{6,3 - 10,3} = 10^{-4} \rightarrow \text{Quasi-nulle.}$$



EF	C	0	0
EF	C	$x_{eq}$	$x_{eq}$

$$K^0 = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{eq} [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}}{[\text{HCO}_3^-]_{eq}^2} = \frac{x_{eq}^2}{C^2}$$

$$x_{eq} = C \times \sqrt{K^0} \Rightarrow \underline{\text{AN}}: x_{eq} = 0,1 \times \sqrt{10^{-4}} = 0,1 \times 10^{-2} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A_1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} \Rightarrow \text{AN} = \boxed{\text{pH} = 8,3}$$

$$= \text{p}K_{A_2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}$$

→ Quelle réaction a lieu? → Direct  
→ RP.

→ Totale? Nulle? Eq? ⇒ x<sub>eq</sub>

→ pH

(K<sub>A</sub>)

Exercice 3

$m = 1,0 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{S (s)}$

$V = 100 \text{ mL}$



FI  
EF

m  
0

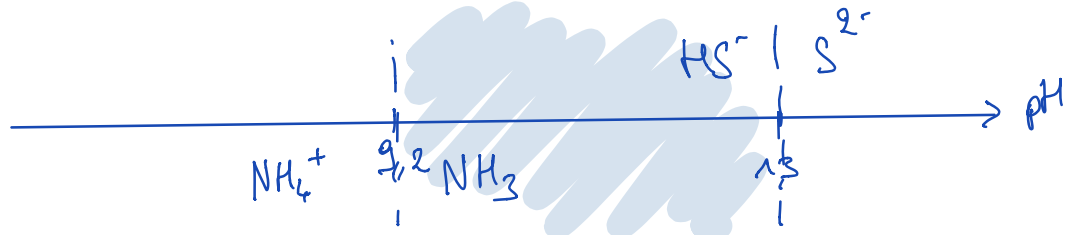
0  
2m

0  
m

$[\text{NH}_4^+]_i = \frac{[\text{S}^{2-}]_i}{2} = \frac{c_0}{2} = \frac{m}{2V}$

$c_0 = 10 \text{ mmol/L}$

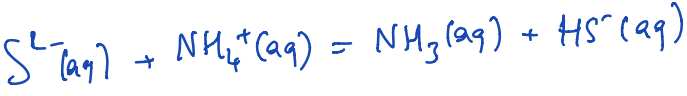
1)



2)

Les domaines de prédominance de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$  sont disjoints : ces deux espèces sont donc incompatibles.

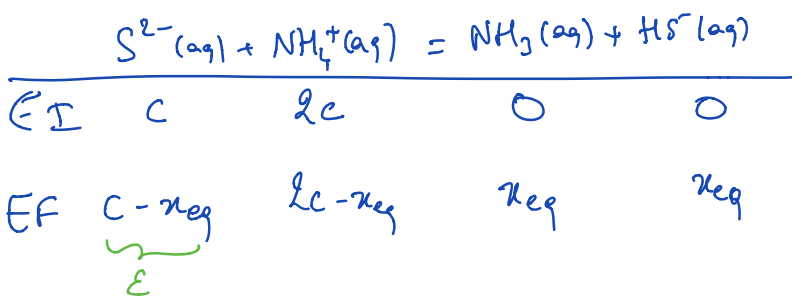
L'équation de la réaction est :



$K^0 = 10^{\text{p}K_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) - \text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} \Rightarrow \underline{\text{AN}} : \left[ K^0 = 10^{13 - 9,2} = 10^{3,8} \right]$

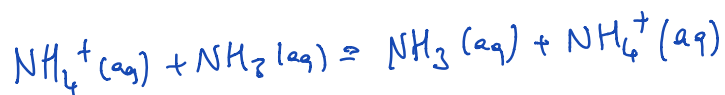
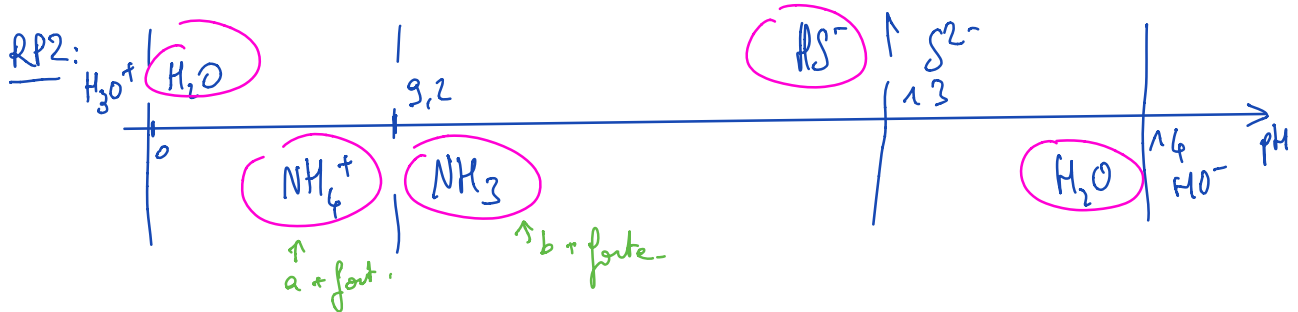
Réaction quasi-totale.

3)



$x_{eq} \approx c$

$$K^{\circ} = \frac{x_{eq}^2}{\varepsilon(2c - x_{eq})} = \frac{c^2}{\varepsilon c} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \frac{c}{K^{\circ}} = \frac{n}{VK^{\circ}} = 1,6 \times 10^{-3} \\ \text{mol.l}^{-1} \end{array} \right.$$



$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} &= c = 10 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NH}_3]_{\text{eq}} &= c = 10 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{HS}^-]_{\text{eq}} &= c = 10 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} &= \varepsilon = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

4)  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}\right) = \text{p}K_A \Rightarrow \text{pH} = 9,2.$

Exercice 4 :

$$K_A (H_2T/HT^-) = K_{A1}$$

$$K_A (HT^-/T^{2-}) = K_{A2}$$

1) Soit  $t$  le titre massique de la solution en acide tartrique :

$$t = \frac{m_{H_2T}}{m_{tot}} = 0,075$$

↓  
 $m_{tot}$   
c?

$$C = \frac{m}{V}$$

avec  $m$  la q<sup>te</sup> de matière d'acide tartrique dans la solution.  
 $V$  le volume de la solution

$$\rightarrow V = \frac{m_{tot}}{\rho_{eau}}$$

avec  $m_{tot}$  : la masse de la solution.  
 $\rho_{eau}$  : masse vol<sup>q</sup> de l'eau.

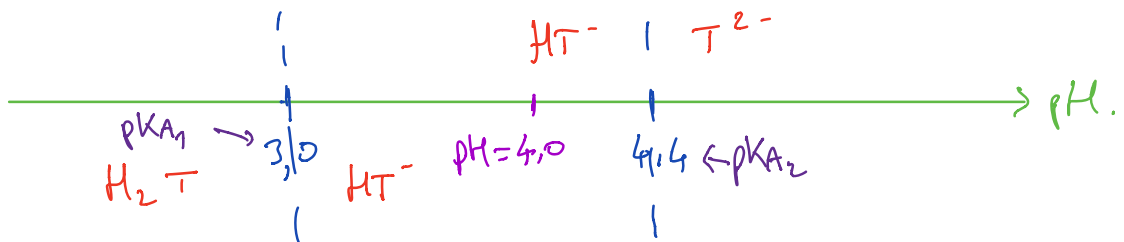
$$\rightarrow m = \frac{m_{H_2T}}{M} \quad \text{avec } m_{H_2T} : \text{la masse d'acide tartrique en solution.}$$

Donc, 
$$C = \frac{m_{H_2T} \rho_{eau}}{M m_{tot}} = \frac{t \rho_{eau}}{M}$$

$\rightarrow 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$

AN :  $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2)



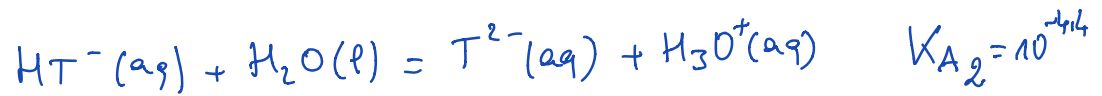


D'après le diagramme,  $\text{HT}^-$  est majoritaire par rapport à  $\text{H}_2\text{T}$ :

$$[\text{HT}^-] \gg [\text{H}_2\text{T}]$$

$$\text{Donc, } \boxed{C = [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] \approx [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}]}$$

3)



$$K_{A_2} = \frac{[\text{T}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HT}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{T}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C - [\text{T}^{2-}]_{\text{eq}}}$$

$$\text{Donc, } K_{A_2} (C - [\text{T}^{2-}]_{\text{eq}}) = [\text{T}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}.$$

$$\text{Ainsi, } [\text{T}^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K_{A_2} C}{K_{A_2} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

$$\Rightarrow \underline{\text{AN}}: \boxed{[\text{T}^{2-}] = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{HT}^-] = C - [\text{T}^{2-}] \Rightarrow \underline{\text{AN}}: \boxed{[\text{HT}^-] = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

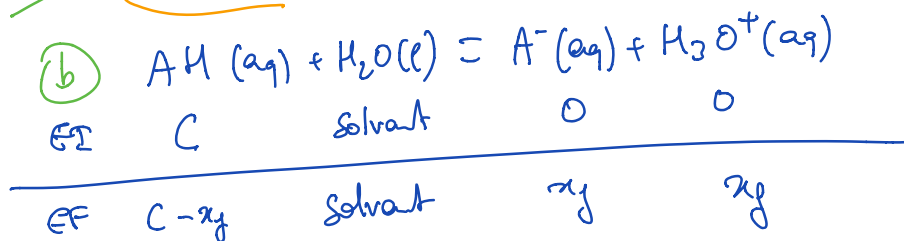
$\text{H}_2\text{T}$ ?

$$K_{A_1} = \frac{[\text{HT}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{T}]_{\text{eq}}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{T}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HT}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_{A_1}}$$

$$\underline{\text{AN}}: \boxed{[\text{H}_2\text{T}]_{\text{eq}} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

### Exercice 5:

1) a)  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



$x_f = [H_3O^+]_f = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

c)  $x_{\max} = C = 5,55 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} > x_f \Rightarrow$  la réaction est équilibrée.

2) a)  $\sigma = \Lambda_1 [H_3O^+] + \Lambda_2 [A^-] = (\Lambda_1 + \Lambda_2) x_f$

$x_f = \frac{\sigma}{\Lambda_1 + \Lambda_2} \Rightarrow$  AN:  $x_f = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

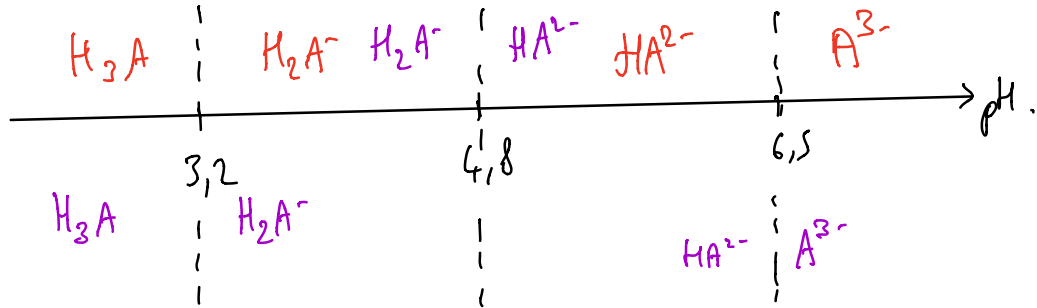
b)  $x_f: [A^-]_f = [H_3O^+]_f = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$        $[AH]_f = C - x_f = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$K_A = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = 2,9 \times 10^{-4}$

3) pH-métrique  $\rightarrow$  log  $\Rightarrow$  efface les incertitudes.  
 Conductimétrique  $\rightarrow$  linéaire  $\Rightarrow$  prend beaucoup en compte les variations.  
↳ + précise.



3)



4) a)  $H_3A$ .

$$C_m = \frac{m}{V} \quad \text{avec } C_m : \text{la concentration massique.}$$

$$C = \frac{m}{V} \quad \text{avec } m \text{ la quantité de matière d'acide citrique introduit}$$

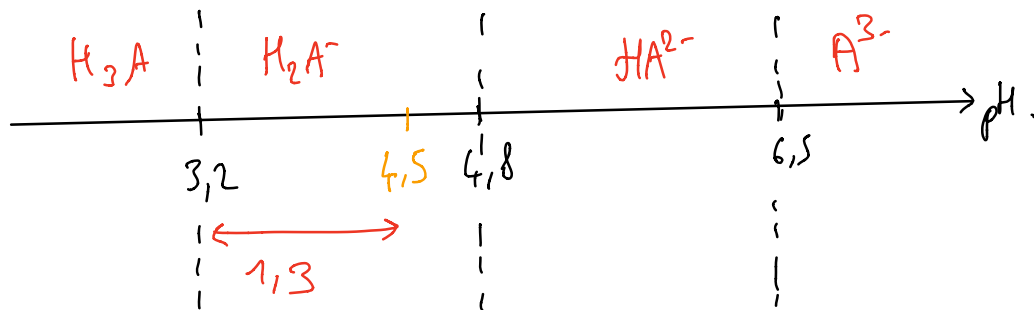
$$\text{or, } m = \frac{m}{M} \quad \text{avec } M \text{ la masse molaire de l'acide citrique monohydraté}$$

$$M = 6 \times M(C) + 10 \times M(H) + 8 \times M(O) = 6 \times 12 + 10 \times 1 + 8 \times 16 = 210 \text{ g/mol.}$$

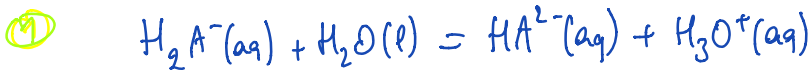
Ainsi,  $C = \frac{m}{M \times V}$

AN:  $C = \frac{1,05 \text{ g}}{210 \times 9250 \text{ L}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

(b)  $pH = 4,5$



On suppose qu'en solution il n'y a que  $H_2A^-$  et  $HA^{2-}$  (Justifié car  $H_2A^-$  est majoritaire //  $H_3A$  et  $HA^{2-}$  est majoritaire //  $A^{3-}$ ).



$$K_{A_2} = \frac{[HA^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[H_2A^-]_{eq}}$$

②  $C = \cancel{[H_3A]} + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + \cancel{[A^{3-}]} \approx [H_2A^-] + [HA^{2-}]$

$$[H_2A^-] = C - [HA^{2-}]$$

③  $K_{A_2} = \frac{[HA^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{C - [HA^{2-}]_{eq}}$

$$K_{A_2} (C - [HA^{2-}]_{eq}) = [HA^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}$$

$$\Rightarrow [HA^{2-}]_{eq} = \frac{C K_{A_2}}{K_{A_2} + [H_3O^+]_{eq}}$$

AN :  $[HA^{2-}]_{eq} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[H_2A^-]_{eq} = C - [HA^{2-}]_{eq} \Rightarrow \text{AN} : [H_2A^-]_{eq} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[H_3A]$ ?  $[A^{2-}]$ ?

$$K_{A_1} = \frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{[H_3A]}$$

$$K_{A_3} = \frac{[A^{3-}][H_3O^+]}{[HA^{2-}]}$$

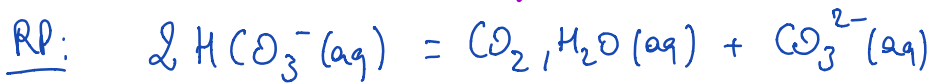
$$[H_3A] = \frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{K_{A_1}}$$

$$[A^{3-}] = \frac{K_{A_3}[HA^{2-}]}{[H_3O^+]}$$

AN:  $[H_3A] = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$        $[A^{3-}] = 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

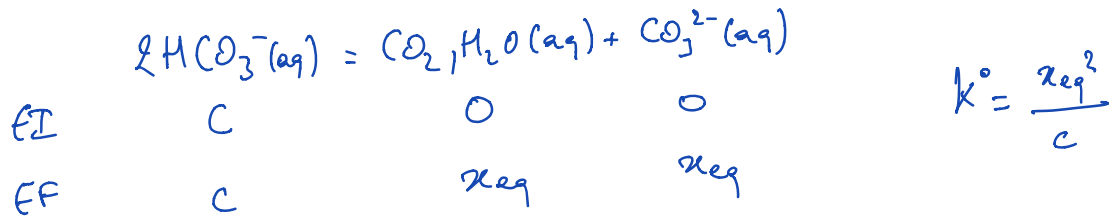
### Exercice 1

(4)  $HCO_3^-$   $c = 0,1 \text{ mol/L}$



$$K^o = 10^{pK_A(CO_2, H_2O/HCO_3^-) - pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-})} = 10^{6,3 - 10,3} = 10^{-4}$$

↓  
Quasi-nulle



$$\Rightarrow x_{\text{eq}} = \sqrt{K^0 c}$$

$$\rightarrow K_A (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_A (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) x_{\text{eq}}}{c} = \frac{K_A (-/-) \times \sqrt{K^0}}{\sqrt{c}}$$