

Exercices solutions apprises

(1)

Exercice 1:

1-a - HCl est un acide fort



C grande, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$

$$\text{pH} = -\log c = 1$$

b - $c = 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \ll 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

on peut négliger les H_3O^+ apportés par la dissociation de l'acide dans l'eau -

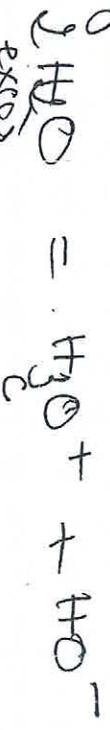
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7$$

puisque l'autoprotolyse de l'eau est le cas ou on compare

c - $c = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

on ne peut pas négliger l'autoprotolyse de l'eau.



$$K_e = c(c+x) \quad c = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_e = 10^{-14} = 10^{-7}(10^{-7} + x)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6,78$$

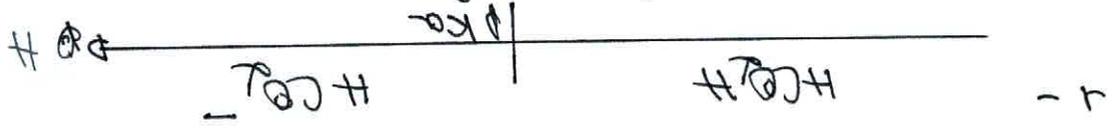
(2)

⇒ Δ Ne pas apparemment "bêtement" une formule sans réfléchir.

Si vous écrivez pour $c < 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ $\text{pH} = -\log c = 9$ vous obtenez une solution acide de $\text{pH} > 7$ ce qui est totalement incohérent.

Ex 1 Dissociation d'un acide faible.

$pH ([HCO_3^-] / [H_2CO_3]) = 3,8$



$K_a = \frac{[HCO_3^-][H_2O]}{[H_2CO_3] + [H_2O]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [H_2O]} \cdot [H_2O]$

Pour $pH > pK_a$ $[HCO_3^-] > [H_2CO_3]$

Pour $pH < pK_a$ $[H_2CO_3] > [HCO_3^-]$



La réaction est peu déplacée vers la droite
 $K_a = 10^{-3,8}$
 $K_a = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
 $x = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$

$x = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L \ll $[H_2CO_3]$ on peut vérifier
 $pH = -\log x = \frac{1}{4} (pK_a + pC_0) = 2,9$

2 - $C_0 = 10^{-3}$ mol/L
 On peut de la même façon

3 - $K_a = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
 $x = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/L
 On peut vérifier la façon de calcul exacte.

4 - $K_a = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
 $x = 3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L

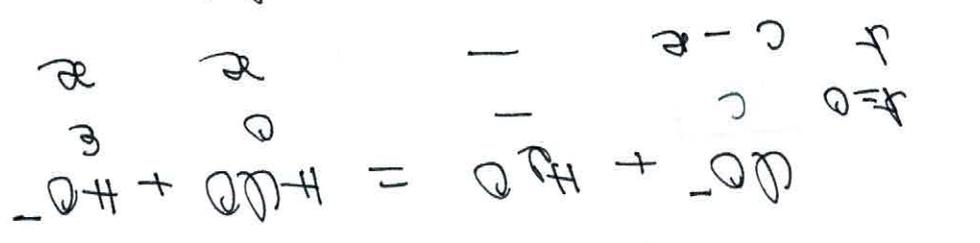
$pH = 3,5$

$\alpha = 0,33$: molarité des ions en concurrence
 dans le cas d'un acide faible en concurrence

Ex 3 pH solution d'hydrogénosulfure de sodium.

Solution (Na⁺, HS⁻, S²⁻) à c = 0,4 mol.l⁻¹
 $K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 7,5$

On a des espèces prépondérantes en solution
 la réaction prépondérante correspond
 à la réaction de l'acide le
 plus fort sur la base la plus forte.



La constante d'équilibre vaut :

$$K^0 = \frac{[H_2S][HS^-]}{[HS^-][H_2O]} = \frac{K_a}{K_w} = 10^{-6,5}$$

Comme K⁰ et c sont relativement grande, on peut
 faire l'approximation d'une réaction peu avancée
 vers la droite d'où c << x

$$K^0 = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c}$$

$$x = [H^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{10^{-6,5} \cdot 0,4} = 10^{-3,75} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$x = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

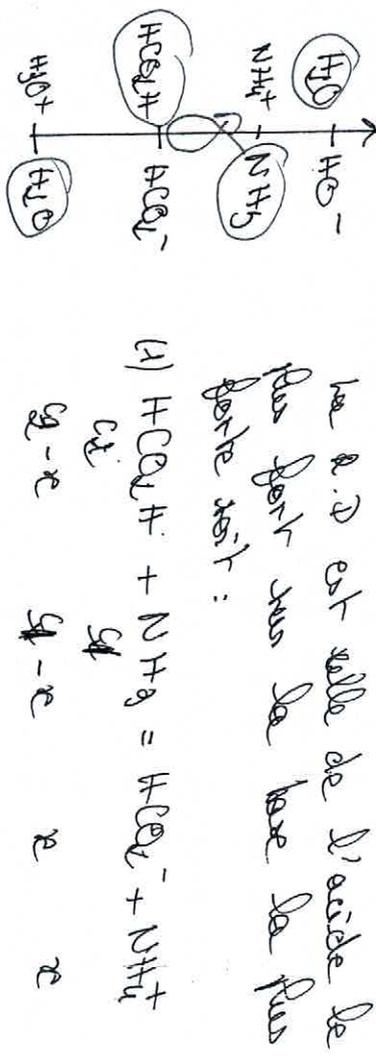
$$pH = 14 + \log [H^+] = 14 + \log x = 10,3$$

à pH 10,3, l'approximation de l'eau est négligeable
 de plus on vérifie bien l'approximation de c << x

Ex 9: mélange acide - base.

$V = 250 \text{ mL}$
 $n_1 = 10^{-2} \text{ mol NH}_3 \rightarrow C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$
 $n_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol HCO}_2\text{H} \rightarrow C_2 = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$

1 - Sur un axe de pH vertical, représentons les couples considérés.



Le p.D est celle de l'acide le plus fort sur la base la plus forte soit :

Pour calculer la constante d'équilibre de la réaction ci-dessus, écrivons les expressions de K_{A1} et K_{A2} .

$$K_{A1} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}] + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+}$$

$$K_1^0 = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}][\text{NH}_3]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-5.1}} = 10^{4.1}$$

La réaction peut être considérée comme totale. On peut donc en déduire $x = C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$

A l'issue de cette réaction, on obtient en

solution : HCO_2^- avec une conc $C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$
 NH_4^+

(2)

et HCO_2H avec une concentration $C_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$

Les réactions envisageables peuvent intervenir les espèces en solutions soit :



- (1) $\text{HCO}_2\text{H} + \text{HCO}_2^- = \text{HCO}_2^- + \text{HCO}_2\text{H} \quad K_1^0 = 1$
- (2) $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_2^0 = 10^{-5.1}$
- (3) $\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_2^- = \text{NH}_3 + \text{HCO}_2\text{H} \quad K_3^0 = 10^{-4.1}$
- (4) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_4^0 = 10^{-9.2}$
- (5) $\text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_2\text{H} + \text{OH}^- \quad K_5^0 = 10^{-9.2}$
- (6) $\text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
 $K_6^0 = \frac{K_2^0}{K_4^0} = 10^{-4.1}$

La réaction (2) est sans effet sur la composition des espèces.

Les réactions (3) et (6) ont des constantes d'équilibre faibles et ne modifient pas notablement les concentrations obtenues à l'issue de la réaction.

Il est la composition finale est :

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{NH}_4^+] = C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = C_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

La concentration en NH_3 peut être calculée à partir de $K_3^0 \rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}] K_3^0}$

$$[\text{NH}_3] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol. l}^{-1}$$

2 - Le calcul du pH peut être fait à partir de

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.2$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = 3.5$$