Exercice 1

Énoncé

1. Écrire l'équation bilan de la réaction entre $HClO_2$, ClO_2^- et H_2O. Donner l'expression de la constante d'acidité Ka_1 du couple $HClO_2/ClO_2^-$ en fonction des concentrations des différentes espèces.
2. Écrire l'équation bilan de la réaction entre HCN, CN^- et H_2O. Donner l'expression de la constante d'acidité Ka_2 du couple HCN/CN^- en fonction des concentrations des différentes espèces.
3. On donne :

   $$\mathrm{pKa}_1 = 1,9 \; ; \; \mathrm{pKa}_2 = 9,2$$

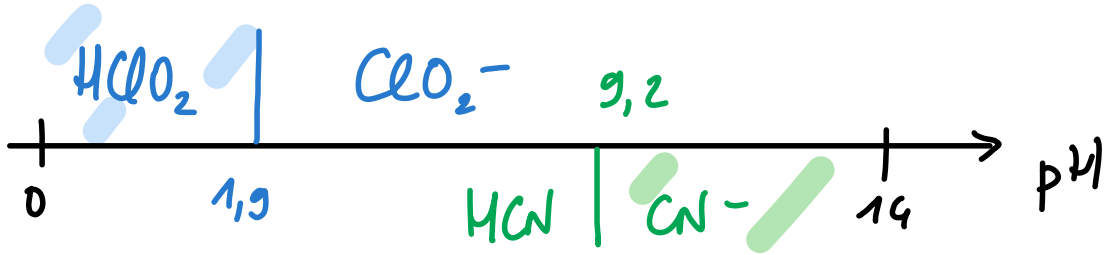
   Faire un diagramme de prédominance faisant intervenir les différentes espèce chimiques.

Exercice 1

Correction

1) $HClO_2 + H_2O = ClO^- + H_3O^+$ $\quad K_{a_1} = \dfrac{[ClO^-]\,[H_3O^+]}{[HClO_2]}$

2) $HCN + H_2O = CN^- + H_3O^+$ $\quad K_{a_2} = \dfrac{[CN^-]\,[H_3O^+]}{[HCN]}$



Exercice 1

Énoncé

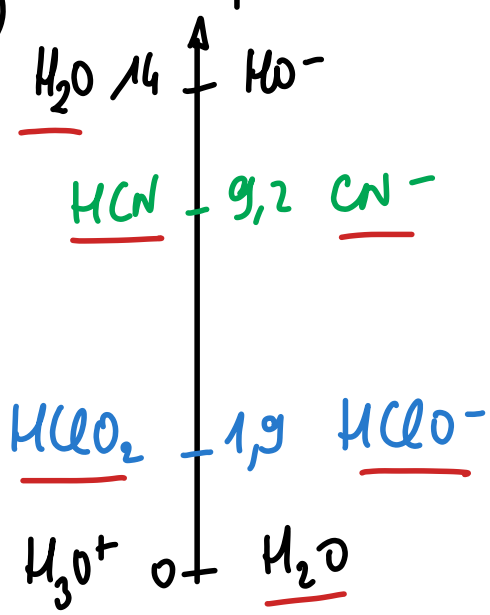
Dans un litre d'eau pure, on introduit $HClO_2$, ClO_2^-, HCN et CN^- tel qu'après le mélange chacune des espèce précédentes ait une concentration $c = 1,0.10^{-2} \mathrm{mol.L}^{-1}$.

1. Faire une échelle de pKa faisant intervenir les couples de l'eau et les deux couples $HClO_2/ClO_2^-$ et HCN/CN^-.
2. Quel est l'acide le plus fort dans le milieu ? Quelle est la base la plus forte présente ?
3. Écrire la réaction entre l'acide le plus fort présent et la base la plus forte présente. Donner l'expression de sa constante d'équilibre K en fonction des concentrations des différentes espèces puis en fonction des constantes d'acidité Ka_1 et Ka_2.
4. Déterminer la valeur de K. Commenter.

Exercice 1

Correction

1)



2) Acide le + fort dans le milieu : $HClO_2$

Base le + forte dans le milieu : CN^-

3) $HClO_2 + CN^- = ClO_2^- + HCN$

$$K = \frac{[HCN]\,[ClO_2^-]\,[H_3O^+]}{[H_3O^+]\,[CN^-]\,[HClO_2]}$$

$$\Rightarrow \quad K = \frac{Ka_1}{Ka_2}$$

4) $K = 10^{-1,9+9,2} = 10^{7,3} >> 10^3 \Rightarrow$ la réaction est quasi-totale.

Exercice 1

Énoncé

1. Faire un tableau d'avancement et en déduire la composition du système dans l'état d'équilibre final.
2. Montrer que le pH vaut 5,5 dans l'état d'équilibre final.

Exercice 1

Correction

1)

	$HClO_2 + CN^- = ClO_2^- + HCN$			
initial	c	c	c	c
final	ε	ε	$2c$	$2c$

$c = 10^{-2}$ mol/L avec $\varepsilon \ll c$ (réaction quasi-totale)

$$K = \left(\frac{2c}{\varepsilon}\right)^2 \Rightarrow \varepsilon = \frac{2c}{\sqrt{K}} \quad \text{A.N : } \varepsilon = 4{,}5.10^{-6} \text{ mol/L}$$

2) On écrit $pH = pKa_1 + \log\left(\frac{[ClO_2^-]}{[HClO_2]}\right) = pKa_1 + \log\left(\frac{2c}{\varepsilon}\right)$

$= pKa_2 + \log\left(\frac{[CN^-]}{[HCN]}\right) = pKa_2 + \log\left(\frac{\varepsilon}{2c}\right)$

↳ Les 2 calculs donnent le même résultat et on peut vérifier que $pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$

Exercice 2

Énoncé

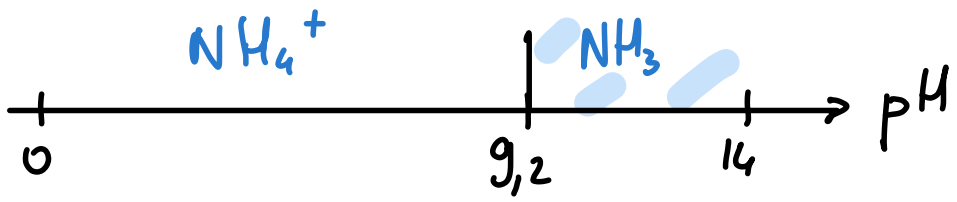
On considère à 25°C, une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration $c = 1,00.10^{-2}\mathrm{mol.L}^{-1}$. On donne pKa($NH_4^+$,$NH_3$)=9,2 à 25°C.

1. Tracer le diagramme de prédominance du couple NH_4^+,NH_3.
2. Faire une échelle de pKa faisant intervenir les couples de l'eau et le couple NH_4^+,NH_3.
3. Écrire l'équation de la réaction qui se déroule entre l'ammoniac et l'eau.
4. Donner l'expression sa constante d'équilibre puis déterminer sa valeur numérique. Commenter.

Exercice 2

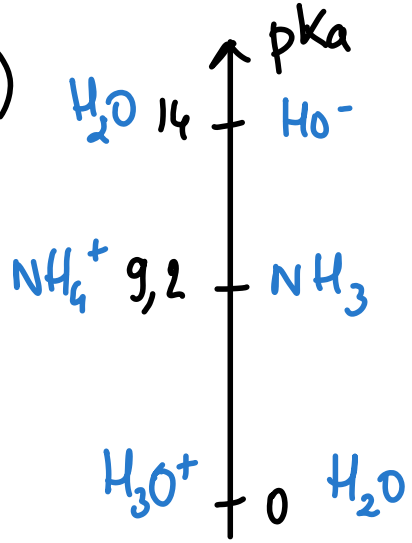
Correction

1)



Domaines de prédominance

2)



3) $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$

4) $K = \dfrac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} \times \dfrac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$

$\Rightarrow K = \dfrac{K_e}{K_a}$

A.N : $K = \dfrac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8} < 10^{-3}$ $\Rightarrow$ la réaction est quasi-nulle.

Exercice 2

Énoncé

1. Faire un tableau d'avancement et déterminer la composition du système à l'équilibre.
2. En déduire le pH de la solution d'ammoniac. Vérifier que cette valeur est en accord avec le diagramme de prédominance tracé précédemment.

Exercice 2

Correction

1)

	$NH_3 + H_2O$	=	$NH_4^+ + HO^-$
état initial	c	SOLVANT	/ /
état final	c - x		x x

$K < 10^{-3}$

$\Rightarrow c - x \simeq c$

$\Rightarrow K = \frac{x^2}{c}$ soit $x = \sqrt{Kc}$

A.N : $x = (10^{-4,8} \times 10^{-2})^{1/2} = 10^{-3,4}$ mol/L

2) D'après le tableau d'avancement $[HO^-] = x = 10^{-3,4}$ mol/L

$\Rightarrow$ Le pH est donc de 10,6 ce qui est en accord avec le diagramme de prédominance.

Exercice 3

Énoncé

On mélange un volume $V_1 = 10\text{mL}$ d'ammoniac NH_3 de concentration $c_1 = 1,0.10^{-2}\text{mol/L}$ avec un volume $V_2 = 30\text{mL}$ d'acide chlorhydrique à $c_2 = 5.10^{-3}\text{mol/L}$.

1. Déterminer la quantité de matière n_1 d'ammoniac ainsi que la quantité de matière n_2 en ions oxonium initialement introduites.
2. En déduire les valeurs des concentrations initiales c_1' et c_2' des deux espèces après mélange des deux solutions.

Exercice 3

Correction

1) $n_1 = c_1 V_1$ A.N : $n_1 = 10^{-2} \times 1{,}0.10^{-2} = 10^{-4}$ mol

$n_2 = c_2 V_2$ A.N : $n_2 = 3.10^{-2} \times 5.10^{-3} = 1{,}5.10^{-4}$ mol

2) $[NH_3]_i = \dfrac{1.10^{-4}}{(30+10).10^{-3}} = 2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1}

$[H_3O^+]_i = \dfrac{1{,}5.10^{-4}}{(30+10).10^{-3}} = 3{,}75.10^{-3}$ mol/L

Exercice 3

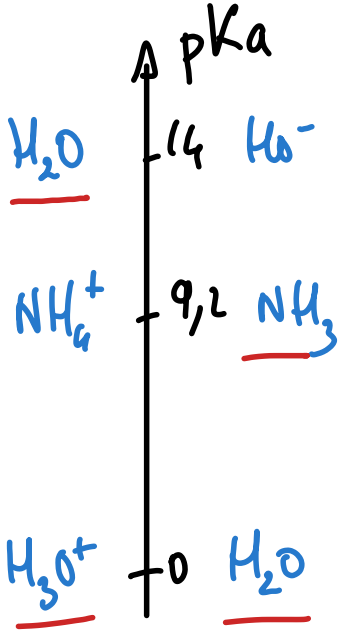
Énoncé

1. On donne pKa(NH_4^+,NH_3)=9,2 à 25°C. Faire une échelle de pKa en soulignant les espèces initialement présentes dans le milieu.
2. Écrire la réaction entre l'acide le plus fort présent et la base la plus forte présente.
3. Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre puis calculer sa valeur numérique. Commenter.

Exercice 3

Correction

1/



2/ Acide le + fort présent : H_3O^+

Base la + forte présente : NH_3

$$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$$

3/ $$K = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3] \cdot [H_3O^+]} = \frac{1}{K_a}$$

$\Rightarrow$ $K = 10^{9,2} >> 10^3$ la réaction est quasi-totale.

Exercice 3

Énoncé

1. Faire un tableau d'avancement et déterminer la composition du système à l'équilibre.
2. En déduire la valeur du pH dans l'état d'équilibre final. Commenter.

Exercice 3

Correction

1)

	NH_3	+ H_3O^+	=	H_2O	+ NH_4^+
initial	$2,5.10^{-3}$	$3,75.10^{-3}$	SOLVANT	/	
final	ε	$1,25.10^{-3}$		$2,5.10^{-3}$	

Tableau en mol/L

$$K = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]\,[H_3O^+]} \Rightarrow \varepsilon = 1,3.10^{-9} \text{ mol/L}$$

2) Dans l'état final $[H_3O^+] = 1,25.10^{-3}$ mol/L

$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = 2,9$

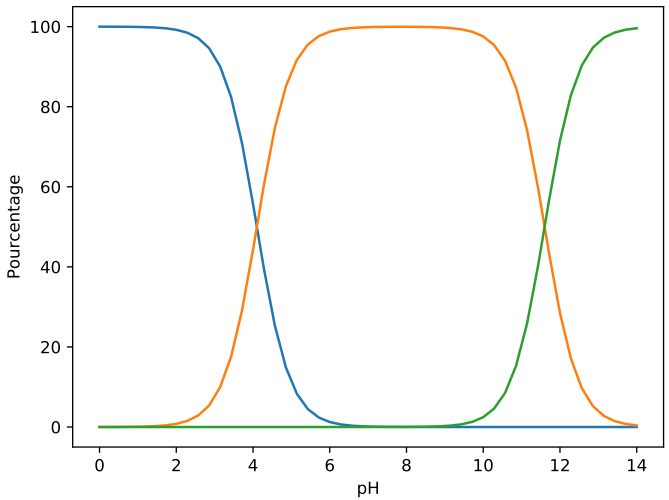
→ On est bien dans le domaine de prédominance de NH_3.

Exercice 4

Énoncé

En solution aqueuse, l'acide ascorbique $AscH_2$ se comporte comme un diacide : il cède successivement deux protons H^+ pour donner : $AscH^-$ et Asc^{2-}.

1. Donner les deux couples acido-basiques associés et donner l'expression des constantes d'acidité associées à chaque couple en fonction des concentrations des différentes espèces.
2. On donne les courbes de population pour les espèces $AscH_2$, $AscH^-$, Asc^{2-}. Associer chaque courbe à l'espèce correspondante et déterminer graphiquement la valeur des pKa des deux couples.
3. Quel adjectif permet de qualifier l'espèce $AscH^-$?

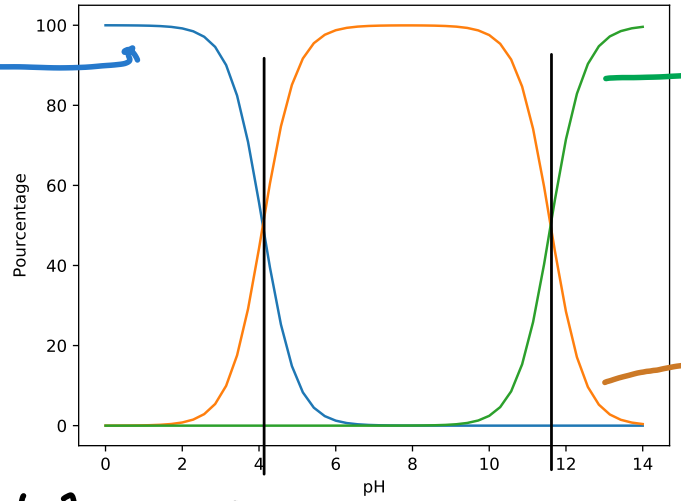


Exercice 4

Correction

1) $AscH_2 + H_2O = AscH^- + H_3O^+$ $\quad K_{a_1} = \dfrac{[AscH^-][H_3O^+]}{[AscH_2]}$

2) $AscH^- + H_2O = Asc^{2-} + H_3O^+$ $\quad K_{a_2} = \dfrac{[Asc^{2-}][H_3O^+]}{[AscH^-]}$



$AscH_2$

Asc^{2-}

3) $AscH^-$ | = espèce amphotère

$[AscH_2] = [AscH^-]$

$pH = pka_1$

$= 4,1$

$[Asc^{2-}] = [AscH^-]$

$pH = pka_2 = 11,6$

Exercice 4

Énoncé

Un sachet de vitamine C contient de l'ascorbate de sodium AscHNa (masse molaire $198 \mathrm{g.mol^{-1}}$). On dissout 500mg d'un tel sachet dans 50,0mL d'eau et on obtient une solution (S) d'ascorbate de sodium (Na^+, $AscH^-$).

1. Quelle est la quantité de matière *n* de AscHNa contenue dans un sachet de 500mg ?
2. En déduire la concentration en ascorbate de sodium dans la solution (S)
3. On considère la réaction :

$$2\mathrm{Asc}^{2-} = \mathrm{AscH}^- + \mathrm{AscH_2}$$

   Déterminer la valeur numérique de sa constante d'équilibre.

4. Faire un tableau d'avancement et déterminer la composition de la solution (S) à l'équilibre.
5. En déduire le pH de la solution (S).

Exercice 4

Correction

1) $m = n \cdot M \Rightarrow n = \frac{m}{M}$ avec $m = 0{,}5\ g$, $M = 198\ g/mol$

2) $[AscH^-] = \frac{n}{V}$ A.N : $[AscH^-] = \frac{0{,}5}{198 \times 0{,}5} = 5{,}1 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$

3) $K = \frac{[AscH_2] \cdot [Asc^{2-}]\,[H_3O^+]}{[AscH^-]\,[H_3O^+]\,[AscH^-]} = \frac{Ka_2}{Ka_1}$ A.N : $K = 10^{-7{,}5} < 10^{-3}$ → réaction quasi-nulle.

4)

	$2\,AscH^- = AscH_2 + Asc^{2-}$		
initial	c	0	0
final	$c - 2x \simeq c$	x	x

$K = \frac{x^2}{c^2} \Rightarrow x = c\sqrt{K}$

A.N : $x = 8{,}9 \cdot 10^{-6}\ mol/L$

5) Comme dans l'exercice 1 : $pH = pKa_1 + \log\left(\frac{c}{x}\right) = pKa_2 + \log\left(\frac{x}{c}\right)$

$= \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$ A.N : $pH = 7{,}9$