

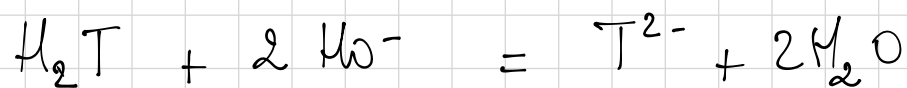
Exercice 1

1) L'acide tartrique est un diacide. La courbe (1) correspond à H_2T , la courbe (2) à HT^- et la courbe (3) à T^{2-} qui prédomine en milieu basique.

2) L'intersection (1)-(2) pour laquelle les pourcentages de H_2T et HT^- sont de 50% permet de déterminer $pK_{a1} = 2,8$ (valeur du pH au point d'intersection).

De même, la valeur du pH à l'intersection (2)-(3) donne $pK_{a2} = 4$.

3) La courbe obtenue ne présente qu'un seul saut de pH, la réaction de titrage peut donc s'écrire :

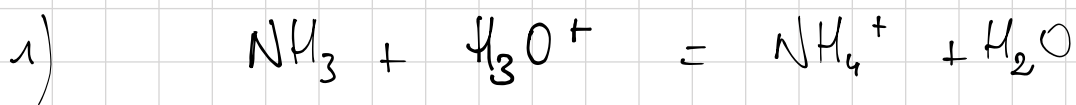


4) À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$C_1 V_0 = \frac{C V_{eq}}{2} \quad \text{avec } V_{eq} = 2 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{1 \times 2}{2 \times 10} = \underline{\underline{0,1 \text{ mol/L}}}$$

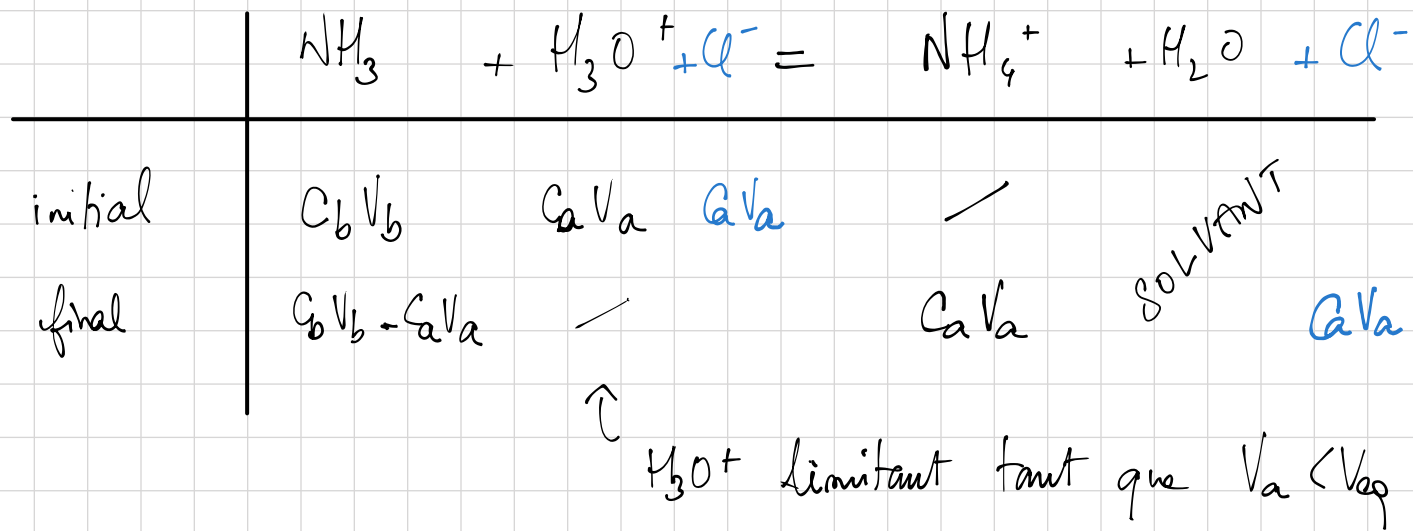
Exercice 2



$$K = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} \Rightarrow K = 10^{9,2} \gg 10^3$$

Cette réaction est quantitative (condition nécessaire dans le cas d'un titrage).

2) $V_a < V_{eq}$



Le volume
de la solution
est $V_a + V_b$

On a donc :

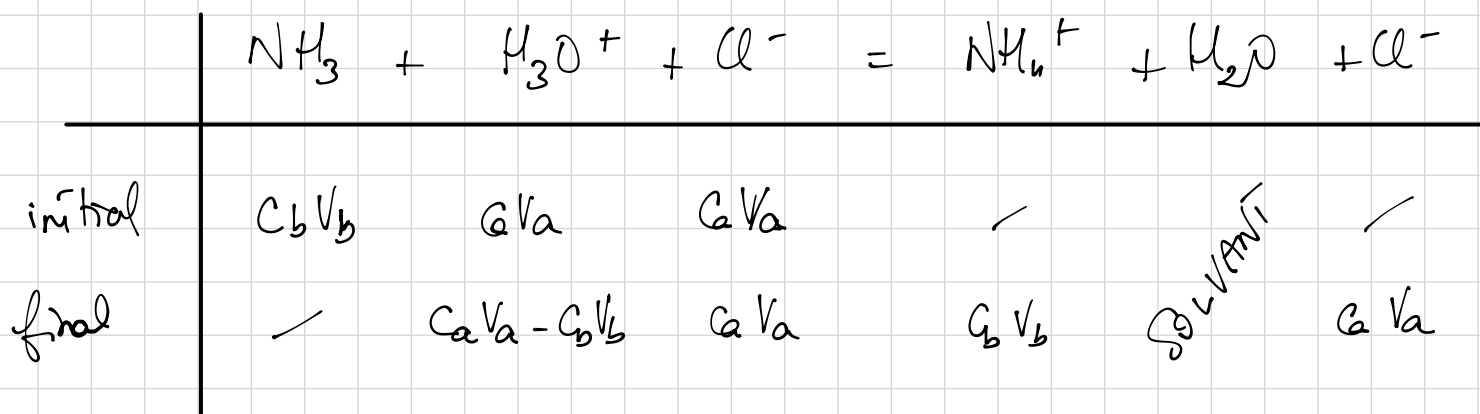
$$\sigma = \lambda_{NH_4^+}^0 \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-}^0 \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma(V_a + V_b)}{V_b} = \underbrace{\left(\lambda_{NH_4^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \right)}_{\approx 15 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} C_a \frac{V_a}{V_b}$$

On prend souvent
 $V_b \gg V_a$ pour
pouvoir considérer

$$\frac{V_a + V_b}{V_b} \approx 1$$

3) Pour $V_a > V_b$, NH_3 est limitant



$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}^0 \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \right) + \lambda_{NH_4^+}^0 \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-}^0 \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$\Rightarrow \sigma \frac{V_a + V_b}{V_b} = \underbrace{\left(\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \right)}_{\approx 42,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} C_a \frac{V_a}{V_b} + \left(\lambda_{NH_4^+}^0 - \lambda_{H_3O^+}^0 \right) C_b$$

Le pente de $\frac{\sigma(V_a + V_b)}{V_b}$ fonction de V_a est beaucoup plus forte après l'équivalence.

4) On déduit de la courbe $V_{eq} = 9,0 \text{ mL}$ (rupture de pente)

À l'équivalence NH_3 et H_3O^+ ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$C_b V_b = C_a V_{eq}$$

$$\Rightarrow C_b = 0,10 \times \frac{9}{10} = \underline{9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

5) Initialement, la solution ne comporte que des NH_3 et la réaction qui impose le pH est :

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$		
initial	C_b	—	—
final	$C_b - \varepsilon$ $\approx C_b$	ε	ε

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$= 10^{-4,8} \ll 10^{-3}$$

→ réaction quasi-nulle

$$K = \frac{\varepsilon^2}{C_b} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{K C_b}$$

A.N : $\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = [\text{HO}^-] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ \text{pH} = 11,1 \end{array} \right. \quad ([\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_e)$

$$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \log([\text{HO}^-])$$

À l'équivalence, on a une solution d'ammonium à la concentration

$$c' = \frac{C_b V_b}{V_b + V_{eq}}$$

A.N : $c' = 9 \cdot 10^{-2} \times \frac{10}{19} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

la réaction qui impose le pH est :

	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
initial	c'	—	—
final	$c' - \varepsilon$ $\approx c'$	ε	ε

$$K = K_a = 10^{-9,2} \ll 10^{-3}$$

Réaction quasi-nulle

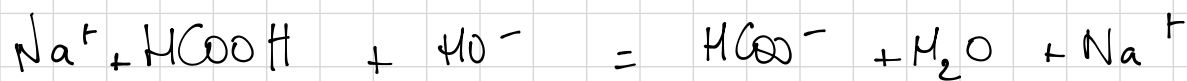
$$K_a = \frac{\varepsilon^2}{c'} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \sqrt{K_a c'} = [H_3O^+]$$

A.N : $\varepsilon = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ $pH = 5,3$

Exercice 3

1) Les deux acides sont dosés successivement (2 sauts de pH)

Les deux réactions de dosage sont :



→ $\left\{ \begin{array}{l} \text{produit des ions } HCOO^- \\ Na^+ \text{ s'accumule} \end{array} \right. \quad \sigma \nearrow$



→ $\left\{ \begin{array}{l} NH_4^+ \text{ espèce ionique et consommée} \\ Na^+ \text{ s'accumule} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_{NH_4^+}^0 > \lambda_{Na^+}^0 \\ \text{(cf données exos 2 et 4)} \end{array} \right. \Rightarrow \sigma \text{ diminue}$

⇒ Le suivi conductimétrique permet de dire que l'acide méthanoïque est dosé en premier

$$V_{eq1} = 20 \text{ mL}$$

$$V_{eq2} = 30 \text{ mL}$$

2) $C_b V_{eq1} = C_1 V_a$ quantité de $HCOOH$ initialement présente

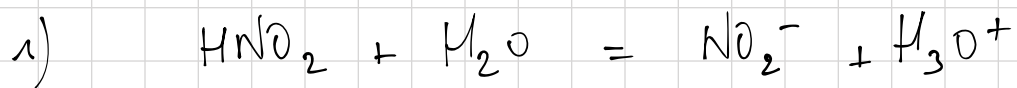
$$\rightarrow C_1 = C_b \frac{V_{eq1}}{V_a} \quad \text{A.N} : C_1 = 0,1 \times \frac{20}{10} = 0,2 \text{ mol/L}$$

À la 2^e équivalence : $C_b V_{eq1}$ ont été utilisées pour doser $HCOOH$ et

$C_b V_{eq2} - C_b V_{eq1} = C_2 V_a$ quantité de NH_4^+ initialement présente

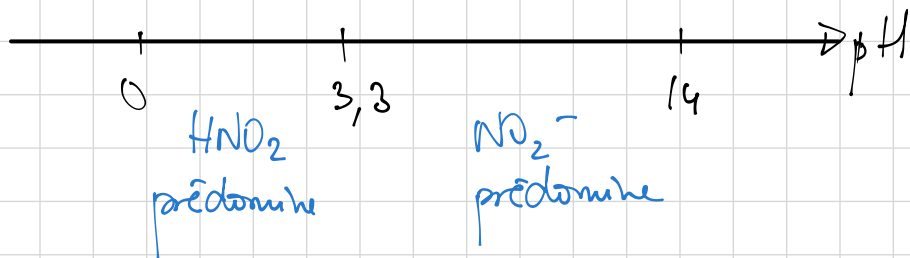
$$\rightarrow C_2 = 0,1 \times \frac{10}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$$

EXERCICE 4

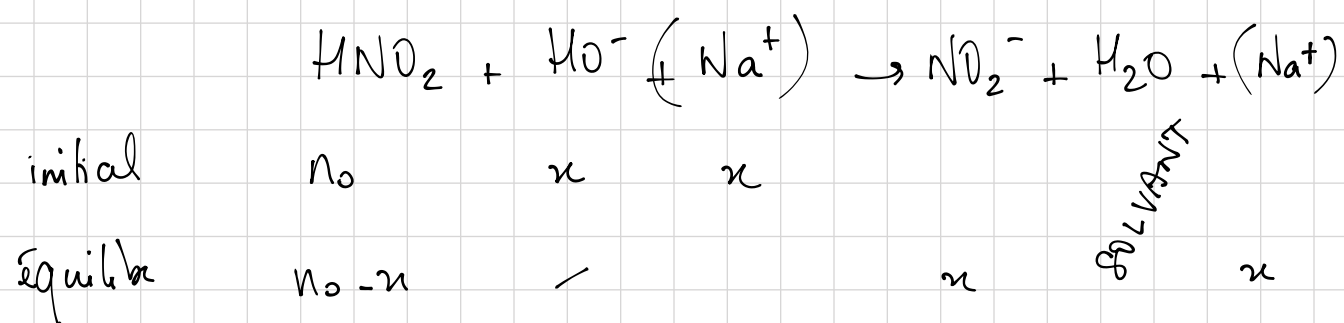


$$K = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = K_a = 10^{-3,3}$$

2)



3) réaction de dosage:



Avant l'équivalence

$$\begin{cases} x = C V_b \\ x < n_0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{x}{V_0 + V_b} + \lambda_{\text{NO}_2^-}^0 \frac{x}{V_0 + V_b}$$

$$= \underbrace{(\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{NO}_2^-}^0)}_{\approx 12 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}} \frac{x}{V_0 + V_b}$$

Après l'équivalence :

$$\sigma = \frac{(x - n_0)}{V_0 + V_b} \lambda_{\text{HO}^-}^0 + \frac{x}{V_0 + V_b} \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \frac{n_0}{V_0 + V_b} \lambda_{\text{NO}_2^-}^0$$

$$x = C V_b$$

$$= \underbrace{(\lambda_{\text{HO}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0)}_{\approx 25 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}} \frac{x}{V_0 + V_b} + \text{constante}$$

$\Rightarrow$ la pente est plus forte après l'équivalence

Rq : la sonde est très concentrée, on a donc $V_{eq} \ll V_0 \Rightarrow V_b \ll V_0$

$$\Rightarrow \frac{x}{V_0 + V_b} \approx \frac{C}{V_0} V_b$$