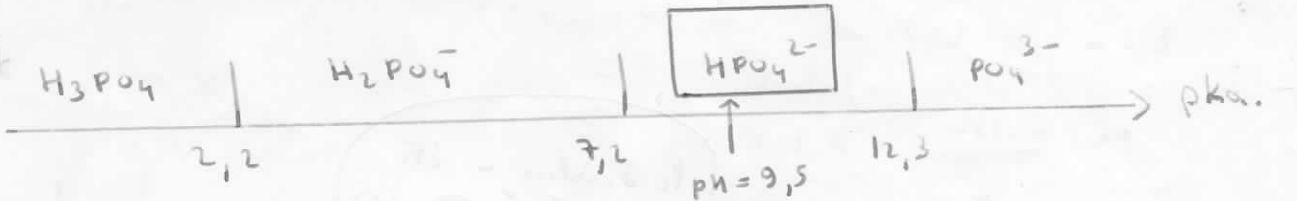
Exo 3

① 

② $[HPO_4^{2-}] = 0,1$ mol/L ⇒ majoritaire.

$Ka_3 = \frac{[PO_4^{3-}]\,h}{[HPO_4^{2-}]}$ $\quad [PO_4^{3-}] = \frac{[HPO_4^{2-}]\,Ka_3}{h} = \underline{1,6.10^{-4}\ mol/L.}$

$Ka_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]\,h}{[H_2PO_4^-]}$ $\quad [H_2PO_4^-] = \frac{[HPO_4^{2-}]\,h}{Ka_2} = \underline{5.10^{-4}\ mol/L.}$

$Ka_1 = \frac{[H_2PO_4^-]\,h}{[H_3PO_4]}$ $\quad [H_3PO_4] = \frac{[H_2PO_4^-]\,h}{Ka_1} = \underline{2,5.10^{-11}\ mol/L}$

rem : si $6,2 < pH < 8,12$

Exo 5

① 1 H_3A 2 H_2A^- 3 HA^{2-} 4 A^{3-}

② $pKa_1 = 3,2$; $pKa_2 = 4,8$; $pKa_3 = 6,4$.

③ Conservation de la matière

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

$$C = [H_3A] + \frac{[H_3A]\,Ka_1}{h} + \frac{[H_3A]\,Ka_1Ka_2}{h^2} + \frac{[H_3A]\,Ka_1Ka_2Ka_3}{h^3}$$

$$[H_3A] = \frac{C}{1 + \frac{Ka_1}{h} + \frac{Ka_1Ka_2}{h^2} + \frac{Ka_1Ka_2Ka_3}{h^3}}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{Ka_1}{h} + \frac{Ka_1Ka_2}{h^2} + \frac{Ka_1Ka_2Ka_3}{h^3}}$$

④ deux espèces : AH et A^-

$$C = [AH] + [A^-]$$

AH prédominant $\Rightarrow \frac{[AH]}{10} > [A^-] \Rightarrow \frac{11}{10}[AH] \geq C$

$$\Rightarrow [AH] \geq \frac{10}{11} C \qquad [AH] \geq 0,9\,C.$$

Rem: $Ka = \frac{[A^-]\,h}{[AH]} \Rightarrow h = \frac{[AH]\,Ka}{[A^-]} \Rightarrow pH = pKa - \log\frac{[AH]}{[A^-]}$

$\frac{[AH]}{[A^-]} \geq 10$. $\log\frac{[AH]}{[A^-]} \geq 1$. $\Rightarrow pH < pKa - 1$.

AH majoritaire — pKa_{-1} — pKa — pKa_{+1} — A^- majoritaire

$\Rightarrow$ pour l'acide citrique pas de D.P. ; il y a recouvrement.

⑤ **a** $M_{\text{acide citrique}} = 210\ g/mol \Rightarrow n = 10^{-2}\ mol.$

$C = \frac{n}{V} \Rightarrow \boxed{C = 2.10^{-2}\ mol/L.}$

b

on reprend l'expression du ③.

Soit $[H_3A] = \dfrac{2.10^{-2}}{1 + \dfrac{10^{-3,2}}{10^{-4,5}} + \dfrac{10^{-3,2-4,8}}{10^{-9}} + \dfrac{10^{-3,2-4,8-6,4}}{10^{-13,5}}}$ exacte

$\boxed{[H_3A] = 6,4.10^{-4}\ mol/L.}$

$\Rightarrow a = [H_2A^-] = \dfrac{K_{a_1}[H_3A]}{h} = 1,3.10^{-2}\ mol/L.$

rem: $a + b = 2.10^{-2}$

$b = \dfrac{K_{a_2} a}{h}$

$a\left(1 + \dfrac{K_{a_2}}{h}\right) = 2.10^{-2}$

$b = [HA^{2-}] = \dfrac{K_{a_2}[H_2A^-]}{h} = 6,4.10^{-3}\ mol/L.$

$[A^{3-}] = \dfrac{K_{a_3}[HA^{2-}]}{h} = 8.10^{-5}\ mol/L$

$\Rightarrow a = 1,33.10^{-2}\ mol.L \quad b = 6,67.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

TD n° (5)

Exo 1

1 - a - Pc solvant : $a(H_2O_{(l)}) = 1$

Les gaz : $(Cl_{2(g)}) = \frac{P_{Cl_2}}{P_0}$ ↖ 1 bar.

Les solutés : $(Cl_{2(aq)}) = \frac{[Cl_2]}{C_0}$, etc.....

↖ 1 mol/L.

1 - b - $K_1^\circ = \frac{(Cl_{2(aq)})}{(Cl_{2(g)})} = \frac{[Cl_2]}{P_{Cl_2}}$ { Si on exprime $[Cl_2]$ en mol/L : P_{Cl_2} en bar.

$$K_2^\circ = \frac{(Cl^-_{(aq)})(HClO_{(aq)})(H_3O^+_{(aq)})}{(Cl_{2(aq)})(H_2O_{(l)})^2}$$

$$K_2^\circ = \frac{[Cl^-][HClO][H_3O^+]}{[Cl_2]}$$

$$K_3^\circ = \frac{(ClO^-_{(aq)})(H_3O^+)}{(HClO_{(aq)})(H_2O_{(l)})}$$

$$K_3^\circ = \frac{[ClO^-][H_3O^+]}{[HClO]}$$

$$K_4^\circ = \frac{[Cl^-]^2[ClO^-][H_3O^+][HClO][H_3O^+]}{[Cl_2]P_{Cl_2}[OH^-]^2[HClO][H_3O^+]^2}$$

$$= K_3^\circ K_1^\circ K_2^\circ / K_e^{\circ 2}$$

1 - c - on introduit $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$ autoprotolyse. (5)

↳ K_e°

$(1) + (2) + (3) - 2(5) = (4)$

$$K_4^\circ = \frac{K_1^\circ K_2^\circ K_3^\circ}{K_e^{\circ 2}} = \frac{1,3.10^{16}}{}$$

$Cl_{2(aq)} + 2H_2O = Cl^-_{(aq)} + HClO_{(aq)} + H_3O^+$

2 - a - (2) ⇒

	C			
E.I	C	x	x	x = h_2
E.F	C			

en mol/L

C : le dichlore a été régénéré par (1)

$a \to b$ (1) (b)/(a)

$c \to d$ (2) (d)/(c)

$a + d \to b + c$ (1)-(2)

$K = \frac{(b)(1)}{(a)(d)}$

$K_2^\circ = \frac{h^3}{C}$

$h = (C K_2^\circ)^{1/3} = 3,4.10^{-2}$ mol.L^{-1}

pH = 1,5

rem : on néglige (3) car K_3° très faible.

Soit la réaction (1) de constante K_1° ; si (2) = -(1) $K_2^\circ = \frac{1}{K_1^\circ}$

(2) " " K_2° (2) = 2x(1) $K_2^\circ = K_1^{\circ 2}$

2 - b - $\begin{cases} [Cl_2] = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [Cl^-] = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = [HClO] \\ [H_3O^+] = 10^{-5} \text{ mol/L} \end{cases}$

$$Q_r = \frac{[Cl^-][HClO][H_3O^+]}{[Cl_2]} = 1,8 \cdot 10^{-7} < K_i^\circ$$

évolution dans le sens ① → car la nature a horreur du vide.

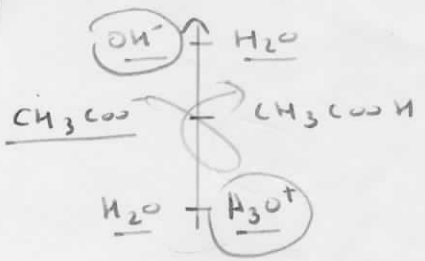
Exo 7

① a- $[OH^-] = \frac{20}{100} \cdot 0,1 = 0,02$ mol/L

$[CH_3COO^-] = \frac{20}{100} \cdot 0,1 = 0,02$ mol/L

$[H_3O^+] = \frac{40}{100} \times 0,1 = 0,04$ mol/L

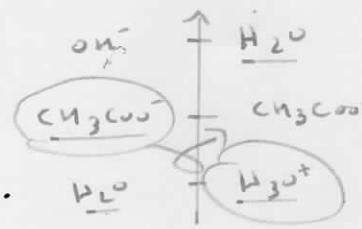
Na^+ et Cl^- sont des ions spectateurs.



b- RPQ 1 : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

E.I 0,04 0,02

E.F (0,02) \

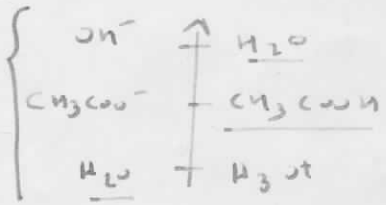


RPQ 2: $H_3O^+ + CH_3COO^- \rightarrow H_2O + CH_3COOH$

E.I 0,02 0,02

E.F \ \ (0,02)

S.E.



RPP: $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

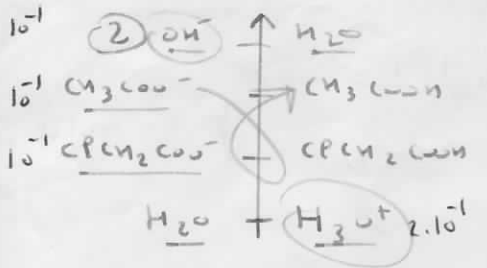
E.I 0,02

E.F 0,02 − h h h

$K_A = \frac{h^2}{0,02 - h} \Rightarrow h = 5,55.10^{-4}$ mol/L.

$\boxed{pH = 3,3}$

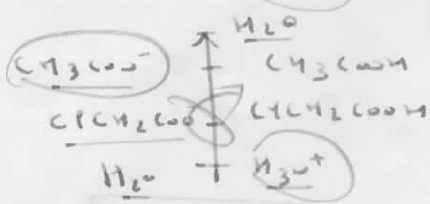
autoprotolyse négligeable.



RPQ 1: $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$.

E.I 0,2 0,1

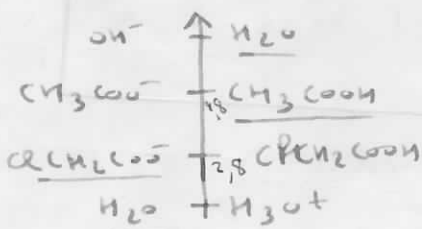
E.F (0,1) \



RPQ 2: $CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$

E.I 0,1 0,1

E.F \ \ (0,1)



RPP: $CH_3COOH + ClCH_2COO^- = CH_3COO^- + ClCH_2COOH$

E.I. 0,1 0,1

E.F. 0,1 − α 0,1 − α α α

$K_{a_1} = \frac{\alpha h}{0,1 - \alpha}$ $K_{a_2} = \frac{(0,1 - \alpha) h}{\alpha}$

$h^2 = K_{a_1} \cdot K_{a_2}$

$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = 3,8}$

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$ négligeable $pH \leq 4,8 - 1 = 3,8$

Exo 5

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

① E.I $\quad C$

E.F $\quad C(1-\alpha) \qquad \alpha C \qquad \alpha C$ } en mol/L.

$$K_A = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

quand $C \downarrow$; $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \uparrow \Rightarrow \alpha \uparrow$.

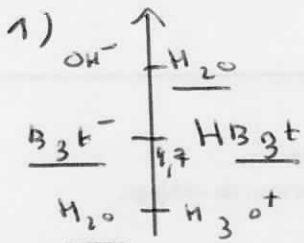
> quand on dilue un acide faible, il tend à se comporter comme un acide fort.

② ∞ dilution infinie, $[H_3O^+] \longrightarrow 10^{-7}$ mol/L.

$$\Rightarrow 10^{-4,8} \leftarrow \frac{\alpha C}{C(1-\alpha)} \quad 10^{-7} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad 10^{-7}$$

$$\underline{\alpha \rightarrow 0,994}$$

solution tampon.

1) 

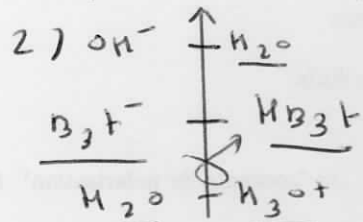
RPP $HB_3H + B_3H^- = B_3H^- + HB_3H$

$K = 1$ ne change pas les concentrations

$K_a = \frac{h\ C_b}{C_a}$ $\boxed{h = K_a \frac{C_a}{C_b}} = 4.10^{-6}$ mol/L

$pH = 5,4$

$C_a = \frac{12,2}{122} = 0,1$ mol/L $C_b = \frac{72}{144} = 0,5$ mol/L

2) 

$C_a = \frac{0,1 \times 100}{110} = 9,1.10^{-2}$ mol/L

$C_b = \frac{0,5 \times 100}{110} = 0,45$ mol/L

$C = \frac{0,1 \times 10}{110} = 9,1.10^{-3}$ mol/L

RPQ $B_3H^- + H_3O^+ \longrightarrow HB_3H + H_2O$

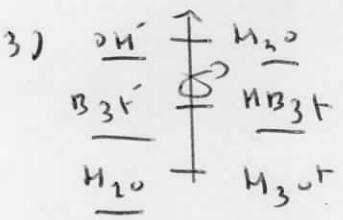
(mol/L)

ES	0,45	$9,1.10^{-3}$	$9,1.10^{-2}$	} excès
EF	0,44	$\simeq 0$	0,1	}

RPP $HB_3H + B_3H^- = B_3H^- + HB_3H$

ne change pas les concentrations $h = 4,5.10^{-6}$ mol/L

$pH = 5,35$

3) 

RPQ $HB_3H + OH^- \longrightarrow B_3H^- + H_2O$

Ei	$9,1.10^{-2}$	$9,1.10^{-3}$	0,45	} excès
EF	$8,2.10^{-2}$	$\simeq 0$	0,46	}

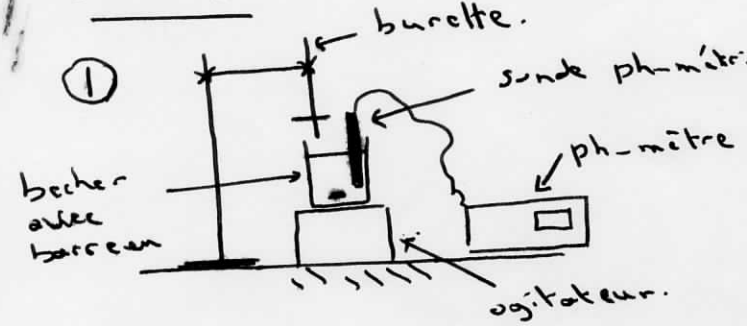
RPP $B_3H^- + H_3O^+ \longrightarrow HB_3H + H_2O$

ne change pas les concentrations.

$h = 3,56.10^{-6}$ mol/L

$pH = 5,45$

Exo 8

① 

② OH^- / H_2O ; CH_3COO^- / CH_3COOH ; H_2O / H_3O^+

$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$

cette réaction est totale $k \gg 1$.
c'est une réaction de dosage.

③ Saut brutal de pH. c'est précis pour repérer l'équivalence.

④ $n_{acide} = n_{base}$ à l'équivalence.

$C_a V_a = C_b V_E$ expérimentalement $V_E = 10$ mL.

$$C_a = \frac{V_E C_b}{V_a} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$V_b = 0$

⑤ OH^- / H_2O ; CH_3COO^- / CH_3COOH ; H_2O / H_3O^+

RPP : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

$k < 1$

E.I	C_a		
E.F	$C_a - h$	h	h

$$k_a = \frac{h^2}{C_a - h}$$

$h^2 + 10^{-4,8} h - 10^{-5,8} = 0$

$h = 1,25 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1}

$\boxed{pH = 2,9}$

⑥ $V_b = \frac{V_E}{2}$

OH^- / H_2O ; CH_3COO^- / CH_3COOH ; H_2O / H_3O^+

RPQ : $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$.

E.I	$\frac{C_a V_a}{\frac{3}{2} V_a}$	$\frac{C_a V_a}{2 \times \frac{3}{2} V_a}$	excès
E.F	$\frac{C_a}{3}$	—	$\frac{C_a}{3}$

RPP : $CH_3COOH + CH_3COO^- = CH_3COO^- + CH_3COOH$

ne change pas les concentrations

$[CH_3COO^-] = [CH_3COOH] \Rightarrow \boxed{pH = pK_a = 4,8}$

(7) $V_b = V_E$

RPQ $\quad CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$

E.I $\quad \frac{C_a V_a}{2V_a} \quad \frac{C_a V_a}{2V_a}$ exès.

E.F $\quad / \quad / \quad \frac{C_a}{2}$

RPP: $\quad CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$

E.I $\quad \frac{C_a}{2}$ $\quad$ ω $\quad$ ω

E.F $\quad \frac{C_a}{2} - \omega$

$$10^{-9,2} = K_b = \frac{\omega^2}{\frac{C_a}{2} - \omega}$$

$$\omega^2 + 10^{-9,2}\,\omega - \frac{10^{-10,2}}{2} = 0$$

$\omega = 5,6 \cdot 10^{-6}$ mol.L^{-1}

$pOH = 5,3$

$\boxed{pH = 8,7}$

Exo 9

1) cf TP.

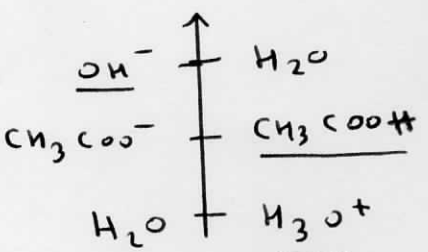
2) on mesure avant tout une différence de potentiel. U

$$U = apH + b.$$

l'étalonnage permet de régler a et b.

- on règle d'abord b (ordonnée à l'origine) avec le tampon pH = 7, tel que U = 0.
- on règle ensuite la pente a avec une solution pH = 4 ou 10 en fonction du dosage.

3) HCl est recensé sous forme de H_3O^+



RPQ1 : $OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$

$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 1$$

RPQ2 : $OH^- + CH_3COOH = H_2O + CH_3COO^-$

$$K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,2} \gg 1$$

4) 1ère équivalence : $n_{OH^-} = n_{H_3O^+}$

$$C_B V_{E_1} = C_1 V_0$$

2ème équivalence : $n_{OH^-} = n_{H_3O^+} + n_{CH_3COOH}$

$$C_B V_{E_2} = (C_1 + C_2) V_0$$

$$\boxed{C_1 = \frac{C_B V_{E_1}}{V_0}} = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \qquad \boxed{C_2 = \frac{C_B V_{E_2}}{V_0} - C_1} = 7,04.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5) pH = pKa à la 2ème $\frac{1}{2}$ équivalence

$$V = \frac{V_{E_1} + V_{E_2}}{2} = 18,8 \text{ mL}$$ on lit pH = 4,8