

## Correction activité S2 A.2 : Études quantitatives

### activité S2 A.2.1. Calcul de la composition et du pH de solutions acides

1°) On étudie une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> ; c'est un acide FORT.

a°) Par définition la réaction d'un acide FORT avec l'eau est TOTALE.

b°)

réaction TOTALE	HCl	+ H <sub>2</sub> O	→ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ Cl <sup>-</sup>
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	C	–	0	0
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0	–	C	C

c°) L'avancement volumique est maximal :  $\xi_v = C = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

d°)  $\text{pH} = -\log h = 1,0$  ; la solution est très acide, on remarque aussi que  $\text{pH} = -\log (C/C^\circ)$

2°) On étudie une solution d'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> ; c'est un acide faible.

a°) Par définition la réaction d'un acide faible avec l'eau est équilibrée et sa constante d'équilibre est  $K^\circ = K_a = 10^{-4,8}$ .

b°)

réaction équilibrée	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	+ H <sub>2</sub> O	= H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	C	–	0	0
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	C – $\xi_v$	–	$\xi_v$	$\xi_v$

$$c^\circ) \quad K^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} C^\circ} = \frac{\xi_v^2}{(C - \xi_v)} = 10^{-4,8} < 10^{-3} ;$$

on peut négliger  $\xi_v$  devant C et on écrit  $K^\circ = \frac{\xi_v^2}{C} = 10^{-4,8} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{K^\circ \times C}$

$$\Rightarrow \xi_v = \sqrt{10^{-4,8} \times 0,10} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

d°)  $\text{pH} = -\log h = -\log (\xi_v/C^\circ) = 2,9$  ; la solution est acide, mais moins que celle de l'acide FORT à la même concentration.

### activité S2 A.2.2. Calcul de la composition et du pH de solutions basiques

1°) On étudie une solution de soude NaOH à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> ; c'est un composé ionique.

a°) La réaction de NaOH dans l'eau est la dissolution TOTALE du composé ionique.

b°)

réaction TOTALE	NaOH	→ Na <sup>+</sup>	+ HO <sup>-</sup>
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	C	0	0
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0	C	C

c°) L'avancement volumique est maximal :  $\xi_v = C = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

d°) Pour calculer la concentration des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans la solution, il faut utiliser la constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = h \omega \Rightarrow h = K_e / \omega \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

e°)  $\text{pH} = -\log h = 13,0$  ; la solution est très basique, on remarque aussi que  $\text{pH} = \text{p}K_e + \log C$

2°) On étudie une solution d'éthanoate de sodium CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>

a°) La première réaction de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  dans l'eau est la dissolution TOTALE du composé ionique.

b°)

<b>réaction TOTALE</b>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	$\rightarrow \text{Na}^+$	$+ \text{CH}_3\text{CO}_2^-$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	C	0	0
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0	C	C

c°) L'avancement volumique est maximal :  $\xi_v = C = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

d°) La seconde réaction que l'on peut considérer est la réaction de la base faible  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  avec l'eau, elle est équilibrée et sa constante de basicité  $K_b = K_e/K_a = 10^{-9,2}$  :

<b>réaction équilibrée</b>	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$= \text{HO}^-$	$+ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	C	-	0	0
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$C - \xi_v$	-	$\xi_v$	$\xi_v$

$$e^\circ) \quad K^\circ = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}} [\text{HA}]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}} C^\circ} = \frac{\xi_v^2}{(C - \xi_v)} = 10^{-9,2} < 10^{-3} ;$$

on peut négliger  $\xi_v$  devant C et on écrit  $K^\circ = \frac{\xi_v^2}{C} = 10^{-9,2} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{K^\circ \times C}$

$$\Rightarrow \xi_v = \sqrt{10^{-9,2} \times 0,10} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,10 \text{ et } h = K_e/\omega$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

f°)  $\text{pH} = -\log h = 8,9$  ; la solution est basique, mais moins que celle de la soude à la même concentration.

### activité S2 A.2.3. Solutions d'acide

1°) L'acide  $\text{H}_2\text{S}$

Bilan initiale :  $[\text{H}_2\text{S}]_0 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

<b>réaction équilibrée</b>	$\text{H}_2\text{S}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$= \text{HS}^-$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$	$K^\circ = 10^{-7,0}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,050	-	0	0	très limitée
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$0,050 - \xi_v$	-	$\xi_v$	$\xi_v$	

$$K^\circ = K_a = \frac{\xi_v^2}{(0,050 - \xi_v)} = 10^{-7,0}$$

Hypothèse :  $\xi_v \ll 0,050 \Rightarrow \xi_v = \sqrt{K^\circ \times 0,050}$

A.N. :  $\xi_v = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HS}^-]_{\text{eq}} = \sqrt{10^{-7} \times 0,050} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,050$  **Vrai**

$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 4,15$ .

2°) L'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$

a°) 5,00 L à 0,0250 mol.L<sup>-1</sup> => n = 0,125 mol

or M(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 98,08 g.mol<sup>-1</sup> => m = 12,3 g

et  $m_{\text{sol}} = \frac{m}{\frac{(\% \text{ massique})}{100}} = 13,1 \text{ g}$  et  $V = \frac{m_{\text{sol}}}{d \times \rho(\text{H}_2\text{O})} = 7,15 \text{ mL}$  que l'on prélève avec une

pipette graduée pour l'introduire dans une fiole jaugée de 5,00 L complétée avec de l'eau distillée.

b°) Le pK<sub>a</sub> négatif du couple (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) indique que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est un acide fort.

c°) Réaction totale de l'acide fort : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Bilan initiale : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>0</sub> = [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 0,0250 mol.L<sup>-1</sup>

<b>réaction équilibrée</b>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +	H <sub>2</sub> O	= SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	K° = 10 <sup>-2,0</sup>
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,0250	–	0	0,0250	limitée
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,0250 – ξ <sub>v</sub>	–	ξ <sub>v</sub>	0,0250 + ξ <sub>v</sub>	

$$K^\circ = K_a = \frac{\xi_v \cdot (0,0250 + \xi_v)}{(0,0250 - \xi_v)} = 10^{-2,0}$$

et par résolution de l'équation du second degré => ξ<sub>v</sub> = 0,0061 mol.L<sup>-1</sup> = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>eq</sub>

[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = 0,019 mol.L<sup>-1</sup> et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> = 0,031 mol . L<sup>-1</sup> et pH = 1,50

#### activité S2 A.2.4. Solutions de base

1°) L'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Bilan initiale : [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub> = 0,250 mol.L<sup>-1</sup>

<b>réaction équilibrée</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	= HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ HO <sup>-</sup>	K° = 10 <sup>-12</sup>
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,250	–	0	0	très limitée
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,250 – ξ <sub>v</sub>	–	ξ <sub>v</sub>	ξ <sub>v</sub>	

$$K^\circ = K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{\xi_v^2}{(0,250 - \xi_v)} = 10^{-12} \text{ et hypothèse : } \xi_v \ll 0,250$$

=> ξ<sub>v</sub> =  $\sqrt{K^\circ \times 0,250} = \sqrt{10^{-12} \times 0,250} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,250$  **Vrai**

[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = [HO<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = 5,0.10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup> et [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>eq</sub> = 0,250 mol.L<sup>-1</sup>

=> [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> = 2,0.10<sup>-8</sup> mol.L<sup>-1</sup> et pH = 7,70

2°) L'ion S<sup>2-</sup>. Bilan initiale : [S<sup>2-</sup>]<sub>0</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>

<b>réaction équilibrée</b>	$S^{2-}$	+ $H_2O$	= $HS^-$	+ $HO^-$	$K^\circ = 10^{-1}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,10	–	0	0	limitée
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$0,10 - \xi_v$	–	$\xi_v$	$\xi_v$	

$$K^\circ = K_b = \frac{K_e}{K_{a_2}} = \frac{\xi_v^2}{(0,10 - \xi_v)} = 10^{-1} \text{ et par résolution de l'équation du second degré}$$

$$\Rightarrow \xi_v = 0,062 \text{ mol.L}^{-1} = [HS^-]_{eq} = [HO^-]_{eq} \text{ et } [S^{2-}]_{eq} = 0,038 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et pH} = 12,80$$

### activité S2 A.2.5. Solutions d'ampholyte (autoprotolyse)

L'ion  $HS^-$ . Bilan initiale :  $[HS^-]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$

<b>réaction équilibrée</b>	$2 HS^-$	= $H_2S$	+ $S^{2-}$	$K^\circ = 10^{-6}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,50	0	0	très limitée
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$0,50 - 2 \xi_v$	$\xi_v$	$\xi_v$	

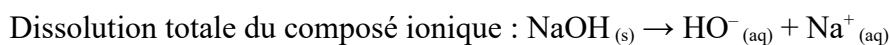
$$K^\circ = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \frac{\xi_v^2}{(0,50 - 2 \xi_v)^2} = 10^{-6} \ll 10^{-3}$$

$$\text{Hypothèse : } 2 \xi_v \ll 0,50 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{K^\circ} \times 0,50 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,50 \text{ Vrai}$$

$$\Rightarrow [HS^-]_{eq} = 0,50 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [H_2S]_{eq} = [S^{2-}]_{eq} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[HS^-]_{eq} h}{[H_2S]_{eq}} \times \frac{[S^{2-}]_{eq} h}{[HS^-]_{eq}} = h^2 \Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2} = 10,00 \text{ et } [H_3O^+]_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

### activité S2 A.2.6. Mélange acido-basique (réaction de dosage)



Bilan initiale après le mélange (dilution  $\Rightarrow$  concentrations divisée par 2) et les réactions totales :  $[H_3O^+]_0 = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[HO^-]_0 = 0,0250 \text{ mol.L}^{-1}$

<b>réaction équilibrée</b>	$HO^-$	+ $H_3O^+$	= $2 H_2O$	$K^\circ = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,0250	0,0125	–	« quasi-totale »
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,0125	0	–	

$$[HO^-]_{eq} = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1} ; [H_3O^+]_{eq} = 8,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et pH} = 12,10$$