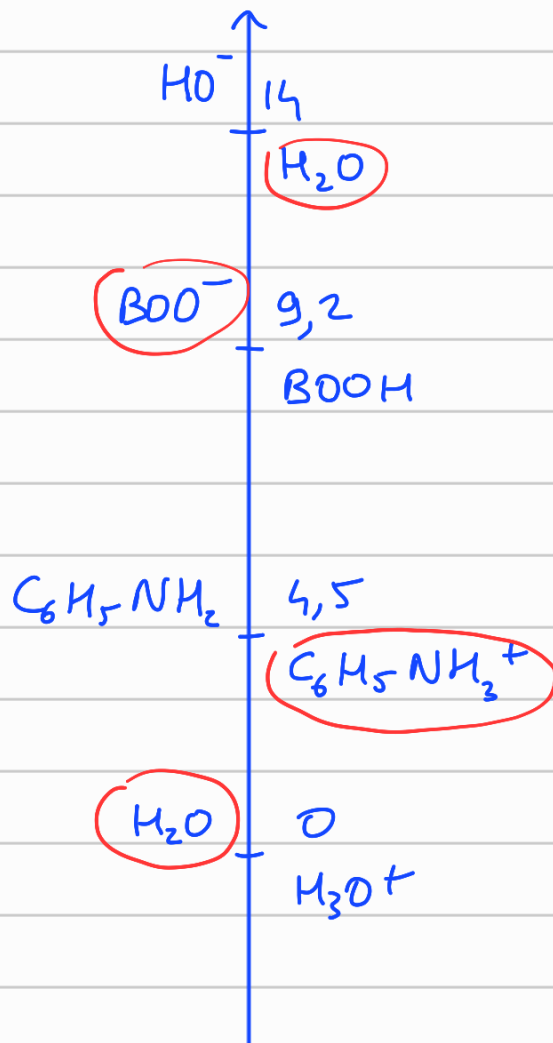


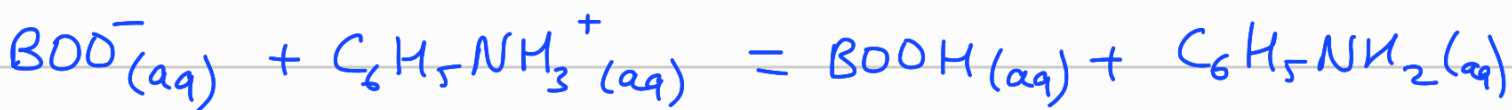
# TD SA1 Ex 6-7-8

## Exercice 6 :

Q1.



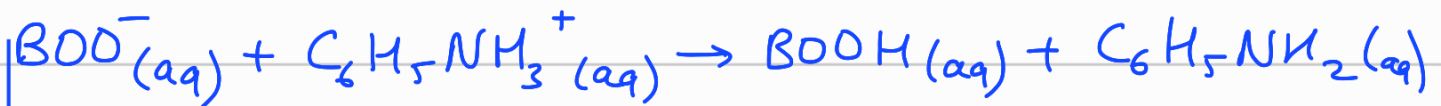
Q2 Réaction prépondérante entre la base la plus forte  $\text{BOO}^-$  et l'acide le plus fort :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ .



$$K = \frac{[\text{BOOH}]_{\text{eq}} / \text{C}^\circ \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]_{\text{eq}} / \text{C}^\circ \cdot \overset{\text{KA}_2}{[\text{H}_3\text{O}^+] / \text{C}^\circ}}{\underset{\frac{1}{\text{KA}_1}}{[\text{BOO}^-]_{\text{eq}} / \text{C}^\circ} \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_{\text{eq}} / \text{C}^\circ \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / \text{C}^\circ}}$$

$$K = \frac{\text{KA}_2}{\text{KA}_1} = 10^{\text{pKA}_1 - \text{pKA}_2} = 10^{9,2 - 4,5} = 10^{4,7}$$

⇒ réaction totale



EI	$n_1$	$n_2$	0	0
EF	$n_1 - \xi_{\text{st}}$	$n_2 - \xi_{\text{st}}$	$\xi_{\text{st}}$	$\xi_{\text{st}}$

avec  $n_1 = 3 \cdot 10^{-2}$  mol et  $n_2 = 2 \cdot 10^{-2}$  mol

⇒  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  est le réactif limitant

$$\xi_{\text{st}} = n_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{BOO}^-]_{\text{f}} = \frac{n_1 - n_2}{V} \quad \text{AN: } [\text{BOO}^-]_{\text{f}} = \frac{10^{-2}}{0,200} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

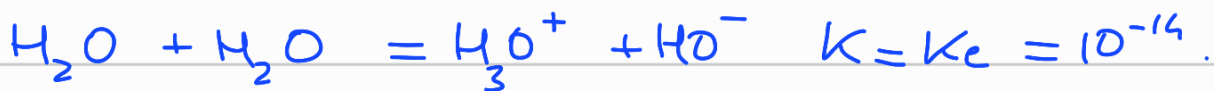
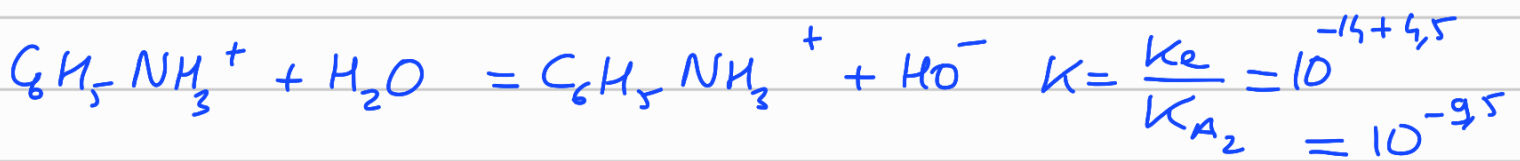
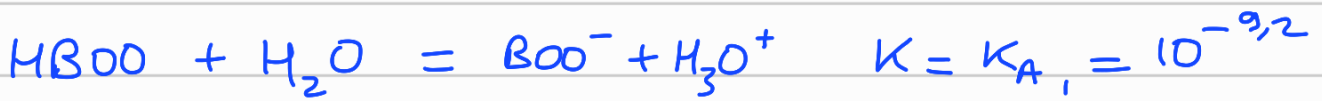
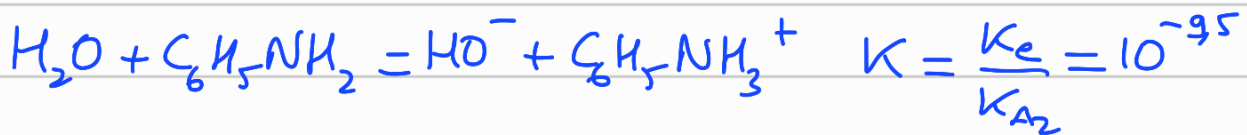
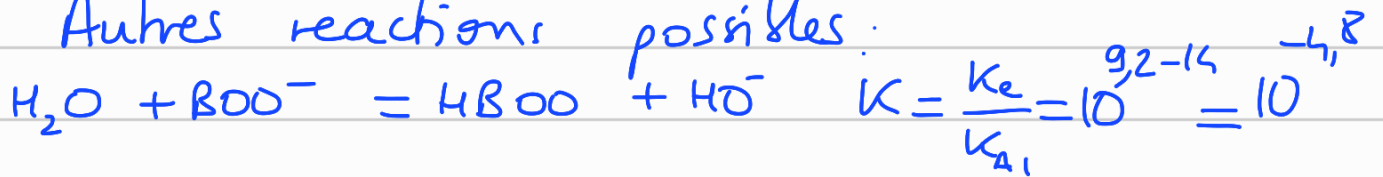
$$[\text{BOOH}]_{\text{f}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]_{\text{f}} = \frac{n_2}{V} \quad \text{AN: } [\text{BOOH}]_{\text{f}} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q3. On a alors en solution :



↓  
très faible quantité

Autres réactions possibles :



⇒ elles sont toutes très limitées ⇒ ne changent pas les quantités de matière.

Q4. Voir Q2.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{BOO}^-]}{[\text{HBOO}]} \\ &= 9,2 + \log \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 8,9 \end{aligned}$$

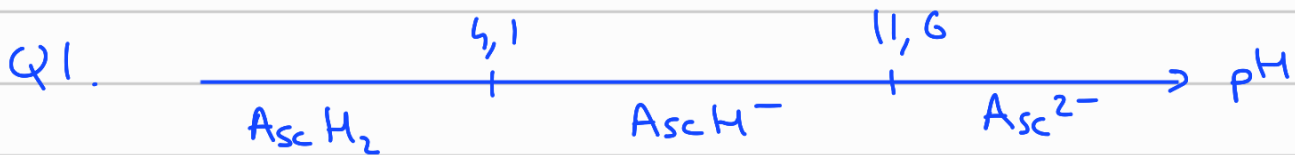
(ou avec l'autre couple  $\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{base 2}]}{[\text{acide 2}]}$ )

$$\text{avec } [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]_{\text{eq}} [\text{HBOO}]_{\text{eq}}}{[\text{BOO}^-] \cdot K}$$

$$\text{AN: } [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ initial.}$$

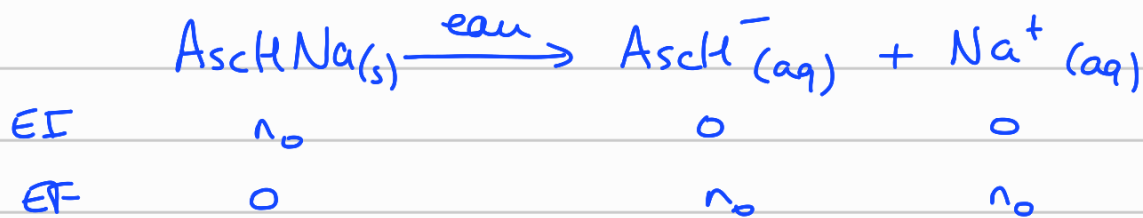
$$\text{pH} = 4,5 + \log \frac{10^{-1}}{4 \cdot 10^{-6}} = 8,9$$

## Exercice 7 :



L'espèce  $\text{AsCH}^-$  est l'acide du couple  $\text{AsCH}^-/\text{Asc}^{2-}$  et la base du couple  $\text{AsCH}_2/\text{AsCH}^- \Rightarrow$  c'est un ampholyte (espèce amphotère).

Q2 la dissolution du solide s'écrit :

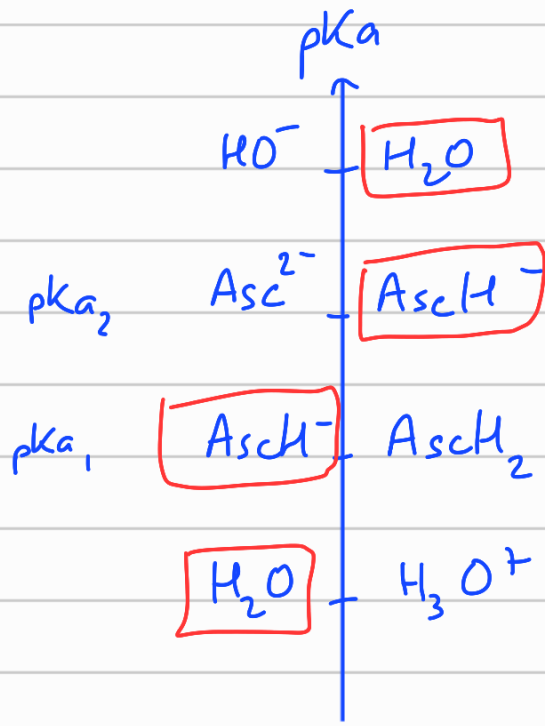


avec 
$$n_0 = \frac{m(\text{AsCHNa})}{M(\text{AsCHNa})}$$

donc 
$$[\text{AsCH}^-]_0 = \frac{m(\text{AsCHNa})}{M(\text{AsCHNa})V}$$

AN: 
$$[\text{AsCH}^-]_0 = \frac{0,5}{198 \times 0,5} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q2. On détermine la réaction prépondérante avec les espèces initialement présentes :



la réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort est :



(réaction de dismutation de  $\text{AscH}^-$ )

Constante d'équilibre associée :

$$K = \frac{[\text{AscH}_2] \cdot [\text{Asc}^{2-}]}{[\text{AscH}^-]^2} = \frac{[\text{AscH}_2]c^0 \cdot [\text{Asc}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AscH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] [\text{AscH}^-]c^0}$$

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-11,6}}{10^{-4,1}} = 10^{-7,5} \ll 10^{-3}$$

la réaction sera très limitée.

Tableau d'avancement :

	$2 \text{AscH}^-$	$=$	$\text{AscH}_2$	$+$	$\text{Asc}^{2-}$
EI	c		0		0
EF	$c - 2x \approx c$		x		x

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

$$\text{ANS : } \underline{x = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}}$$

$$= 4,1 + \log \frac{5,1 \cdot 10^{-2}}{8,9 \cdot 10^{-6}}$$

$$\text{pH} = 7,86.$$

(avec l'autre couple :

$$= 11,6 + \log (8,9 \cdot 10^{-6} / 5,1 \cdot 10^{-2}) \\ = 7,85)$$

Remarque : on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \log \frac{[\text{AsCH}^-]}{[\text{AsCH}_2]} \\ \text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{[\text{Asc}^{2-}]}{[\text{AsCH}^-]} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow 2\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2} + \underbrace{\log \frac{[\text{Asc}^{2-}]}{[\text{AsCH}_2]}}_{=0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}}{2}}$$

$$\text{ANS : } \text{pH} = \frac{11,6 + 4,1}{2} = 7,85$$

Ce qui est cohérent avec le diagramme de distribution : à  $\text{pH} = 7,85$  la forme  $\text{AsCH}^-$  prédomine.

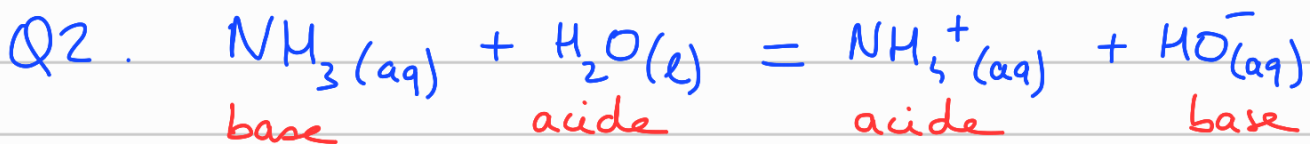
## Exercice 8 :

$$Q1. n(\text{NH}_3)_{(g)} = \frac{PV}{RT}$$

*Pa*      *m<sup>3</sup>*  
*K*

$$\text{AN: } n(\text{NH}_3)_g = \frac{1015 \cdot 10^2 \cdot 24 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 0,010 \text{ mol.}$$

$$C_1 = \frac{n(\text{NH}_3)_g}{V_{s_1}} \quad \text{AN: } C_1 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

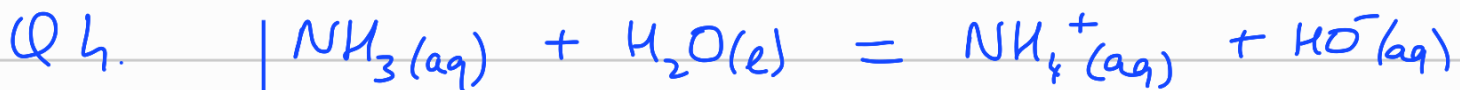


$$Q3. K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{eq}/c^0 \cdot [\text{HO}^-]_{eq}/c^0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}/c^0}{[\text{NH}_3]_{eq}/c^0 \cdot 1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}/c^0}$$

*K<sub>e</sub>*  
*1/K<sub>A</sub>*

$$K = \frac{K_e}{K_A} = 10^{pK_A - pK_e}$$

$$\text{AN: } K = 10^{9,2 - 14} = 10^{-4,8} \Rightarrow \text{réaction très peu avancée.}$$



ET	$C_1$	excès	0	0
EF	$C_1 - x_f \approx C_1$	excès	$x_f$	$x_f$

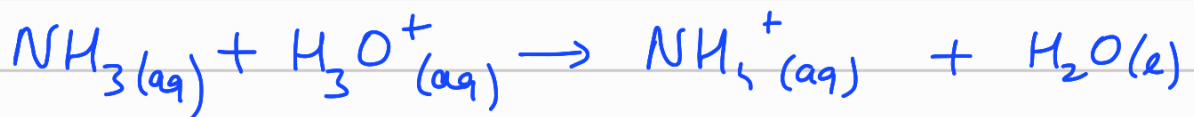
$$\Rightarrow K = \frac{x_f^2}{C_1 \cdot c^0} \Rightarrow x_f = \sqrt{K \cdot C_1 \cdot c^0}$$

$$\text{AN: } x_f = \sqrt{10^{-4,8} \cdot 10^{-2}} = 10^{-3,4}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$pH = 9,2 + \log \frac{10^{-2}}{10^{-3,4}} = 9,2 + (-2 + 3,4) = 10,6.$$

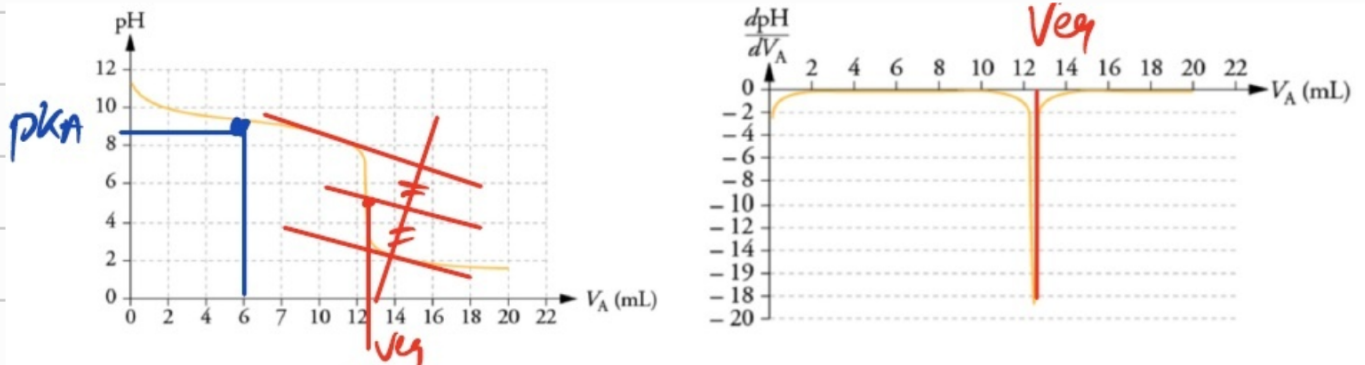
Q5. Titrage d'une base faible par un acide fort :



$$K = \frac{[NH_4^+]_{eq}/c^0}{[NH_3]_{eq}/c^0 \cdot [H_3O^+]_{eq}/c^0} = \frac{1}{K_A} = 10^{pK_A} = 10^{9,2}$$

⇒ Réaction totale.

Q6.



A l'équivalence les réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques:

$$n(H_3O^+)_{versé} = n(NH_3)_i$$

$$C_A \cdot V_{eq} = C_{dilué} \cdot V$$

Or la solution commerciale avait été diluée 50 fois  $\Rightarrow C_{\text{comm}} = 50 \cdot C_{\text{diluée}}$

$$C_{\text{comm}} = 50 \cdot \frac{C_A V_{\text{eq}}}{V}$$

$$\text{AN : } C_{\text{comm}} = \frac{50 \cdot 1,00 \cdot 10^{-1} \cdot 12,2}{100} = 6,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Titre massique} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{sol}}} \times 100 = \frac{C_{\text{comm}} \cdot \rho(\text{NH}_3) \cdot V}{\rho \cdot V} \times 100$$

$$\text{AN : } t = \frac{6,1 \cdot 17}{923} \cdot 100 = 11,2 \%$$

La solution est assez bien conservée.

Q7. A la demi-équivalence la moitié des  $\text{NH}_3$  initialement présent a été consommée, et la quantité de  $\text{NH}_4^+$  formée est égale à la quantité de  $\text{NH}_3$  consommée donc  $[\text{NH}_3]_{1/2 \text{ eq}} = [\text{NH}_4^+]_{1/2 \text{ eq}}$

$$\Rightarrow \text{pH}_{1/2 \text{ eq}} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{NH}_3]_{1/2 \text{ eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{1/2 \text{ eq}}} = \text{p}K_A$$