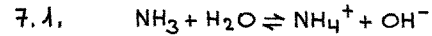


CORRIGES - SERIE 7



a)  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,042 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

b)  $[\text{NH}_3] = 10^{-2} \text{ M} - 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

c)  $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ M}} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4})^2}{9,6 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

7.2. (a) Selon la règle de Le Châtelier, l'ajout de  $\text{NH}_4^+$  doit déplacer l'équilibre en défaveur de l'ionisation de  $\text{NH}_3$  et doit donc diminuer la concentration de  $\text{OH}^-$  en solution.

Soit  $x$  la concentration de  $\text{OH}^-$  à l'équilibre. Le nombre de mol par litre des différents constituants sera :

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
Provenant de $\text{NH}_3$ initial :	$10^{-2} \qquad 0 \qquad 0$
Provenant de $\text{NH}_4\text{Cl}$ ajouté :	$0 \qquad 9 \cdot 10^{-3} \qquad 0$
Variation dans la réaction :	$-x \qquad +x \qquad +x$
A l'équilibre :	$10^{-2} - x \qquad 9 \cdot 10^{-3} + x \qquad x$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot x}{[\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ M}} = \frac{(9 \cdot 10^{-3} + x)x}{10^{-2} - x} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} (10^{-2} - x) = 9 \cdot 10^{-3} x + x^2$$

$$x^2 + x(9 \cdot 10^{-3} + 1,8 \cdot 10^{-5}) - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2} = 0$$

$$x = \frac{-9,018 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{8,132 \cdot 10^{-5} + 7,2 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{(-9,018 + 9,058) \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

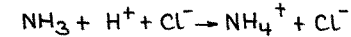
On aurait pu simplifier beaucoup la résolution en admettant que, puisque la base est faiblement ionisée, tout le  $\text{NH}_4^+$  en solution doit pratiquement provenir de l'ajout de sel et que  $[\text{NH}_3]$  à l'équilibre est la concentration initiale.

7.2. (a) (suite)

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ M}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_b [\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ M}}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 1 \text{ M}}{9 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

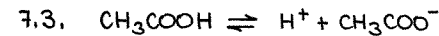
(b) Puisque HCl est un acide fort, la réaction de neutralisation :



doit être déplacée fortement vers la droite. Les  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de HCl réagiront avec  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{NH}_3$  pour former  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{NH}_4^+$ . Des  $10^{-2}$  mol de  $\text{NH}_3$  initiale,  $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$  mol restera sous forme d'ammoniac non ionisé.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b [\text{NH}_3] \cdot 1 \text{ M}}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

La quantité de  $\text{NH}_4^+$  provenant de l'hydrolyse de  $\text{NH}_3$  a été négligée dans la résolution. Cette quantité correspond à la quantité de  $\text{OH}^-$  formée, soit  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  et est bien inférieur aux  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  provenant de la neutralisation de  $\text{NH}_3$  par HCl.



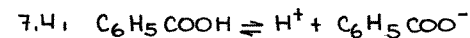
soit  $x = [\text{CH}_3\text{COOH}]$  avant établissement de l'équilibre.

A l'équilibre :  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \cdot x$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = x - 2 \cdot 10^{-2} x = 0,98 x$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 1 \text{ M}} = K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,02 x \cdot 0,02 x}{0,98 x \cdot 1 \text{ M}} = \frac{4 \cdot 10^{-4} x}{0,98 \text{ M}}$$

$$x = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,98 \text{ M}}{4 \cdot 10^{-4}} = 4,41 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$\text{H}^+$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  ne provenant que de l'ionisation de l'acide, leurs concentrations sont égales  $[\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 6,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \cdot 1 \text{ M}} = \frac{(2,1 \cdot 10^{-3})^2}{6,99 \cdot 10^{-2}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

7.5. HCl étant entièrement dissocié:  $[Cl^-] = 2.5 \cdot 10^{-1} M \cdot \frac{100 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-2} M$

Soit  $x = [CH_3COO^-]$ ,  $[CH_3COOH] = 5 \cdot 10^{-1} M \cdot \frac{100 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} - x = 10^{-1} M - x$

La quantité totale d'ions  $H^+$  provient à la fois de la dissociation de HCl et de celle de  $CH_3COOH$ :  $[H^+] = [Cl^-] + [CH_3COO^-] = 5 \cdot 10^{-2} M + x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot 1M} = \frac{(5 \cdot 10^{-2} M + x) \cdot x}{(10^{-1} M - x) \cdot 1M} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 + x(5 \cdot 10^{-2} M + 1.8 \cdot 10^{-5} M) - 1.8 \cdot 10^{-6} M = 0$$

$$x^2 + x(5 \cdot 10^{-2} M) - 1.8 \cdot 10^{-6} M = 0$$

$$x = \frac{-5 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(5 \cdot 10^{-2})^2 + 4(1.8 \cdot 10^{-6})}}{2} = \frac{-5 \cdot 10^{-2} + 5.0072 \cdot 10^{-2}}{2} [M]$$

$$[CH_3COO^-] = 3.6 \cdot 10^{-5} M, [H^+] = 5 \cdot 10^{-2} M + x \approx 5 \cdot 10^{-2} M$$

La résolution aurait été notablement simplifiée en négligeant la contribution de la dissociation de  $CH_3COOH$  à la concentration en ions  $H^+$  totale  $\Rightarrow [H^+] = [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-2} M$

$$K_a = \frac{5 \cdot 10^{-2} M \cdot x}{(10^{-1} M - x) \cdot 1M} \Rightarrow 10^{-1} M \cdot K_a \cdot 1M = x(K_a \cdot 1M + 5 \cdot 10^{-2} M)$$

$$x = \frac{1.8 \cdot 10^{-6} M}{1.8 \cdot 10^{-5} M + 5 \cdot 10^{-2} M} = 3.6 \cdot 10^{-5} M$$

7.6. Les deux acides faibles contribuent à la concentration  $[H^+]$

Soit  $x$  la contribution à la concentration en  $H^+$  de la dissociation de l'acide formique et  $y$ , celle de l'acide cyanique :

$$[H^+] = x + y, [HCOO^-] = x, [OCN^-] = y$$

$$[HCOOH] = 0.1 M - x, [HOCN] = 0.1 M - y$$

Si on admet  $[HCOOH] = 0.1 M - x \approx 0.1 M$  ( $x$  petit) et

$[HOCN] = 0.1 M - y \approx 0.1 M$  ( $y$  petit), on aura:

$$K_a(HCOOH) = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH] \cdot 1M} = \frac{(x+y) \cdot x}{0.1 M^2} = 1.8 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

$$K_a(HOCN) = \frac{[H^+][OCN^-]}{[HOCN] \cdot 1M} = \frac{(x+y) \cdot y}{0.1 M^2} = 2.2 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

Endivisant (1) par (2):  $\frac{x}{y} = \frac{1.8 \cdot 10^{-4}}{2.2 \cdot 10^{-4}} = 0.82 \Rightarrow x = 0.82 \cdot y$

7.6. (suite)

En soustrayant (2)-(1):  $\frac{y(x+y) - x(x+y)}{0.1 M^2} = 2.2 \cdot 10^{-4} - 1.8 \cdot 10^{-4}$

$$(y-x)(x+y) = y^2 - x^2 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1 M^2 = 4 \cdot 10^{-6} M^2$$

En substituant  $x = 0.82y \Rightarrow y^2(1 - 0.672) = 4 \cdot 10^{-6} M^2$

$$y^2 = 1.22 \cdot 10^{-5} M^2 \Rightarrow y = 3.5 \cdot 10^{-3} M \Rightarrow x = 0.82y = 2.9 \cdot 10^{-3} M$$

$$[H^+] = x + y = 3.5 \cdot 10^{-3} M + 2.9 \cdot 10^{-3} M = 6.4 \cdot 10^{-3} M$$

On note que nos approximations  $0.1 M - x \approx 0.1 M$  et  $0.1 M - y \approx 0.1 M$  étaient en fait un peu hardies et qu'elles introduisent des erreurs de l'ordre de plusieurs % dans le résultat.

7.7. Solutions diluées  $\Rightarrow$  coefficient d'activité  $\gamma \approx 1 M^{-1}$ .

$$\Rightarrow pH = -\log [H^+] \cdot \gamma$$

a)  $[H^+] = 4.9 \cdot 10^{-4} M \Rightarrow pH = 3.31$

b)  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_e \cdot 1M^2 = 10^{-14} M^2 \Rightarrow [H^+] = 10^{-14} M^2 / [OH^-]$

$$[OH^-] = 1.6 \cdot 10^{-3} M \Rightarrow [H^+] = 6.25 \cdot 10^{-12} \Rightarrow pH = 11.20$$

c)  $[H^+] = 2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-7} M \Rightarrow pH = 6.49$

d) Dans ce cas, la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la concentration totale en  $H^+$  ne peut pas être négligée.

Soit  $x$  cette contribution:  $[H^+] = [Cl^-] + x = 5 \cdot 10^{-8} M + x$

$$[OH^-] = x \Rightarrow K_e = [H^+] \cdot [OH^-] \cdot 1M^{-2} = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow x^2 \cdot 1M^{-2} + x \cdot 5 \cdot 10^{-8} M^{-1} - 10^{-14} = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{-5 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{(5 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 7.8 \cdot 10^{-8} M$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-8} M + 7.8 \cdot 10^{-8} M = 1.28 \cdot 10^{-7} M \Rightarrow pH = 6.89$$

e) La même démarche qu'en (d) peut être appliquée, toutefois, cette fois on note que HCl est si dilué qu'il contribue de façon négligeable à  $[H^+]$ . On a donc  $[H^+] = 10^{-7} M$

$$\Rightarrow pH \approx 7.00$$

7.8. Par définition:  $pH = -\log a(H^+) = -\log ([H^+] \cdot \gamma) = 2.5$

$$[H^+] \cdot \gamma = 10^{-2.5} = 3.2 \cdot 10^{-3}, \gamma = 0.75 M^{-1} \Rightarrow [H^+] = 4.3 \cdot 10^{-3} M$$

Soit  $x$  la molarité de l'acide acétique initial. A l'équilibre,  $[H^+] = [CH_3COO^-] = 4.3 \cdot 10^{-3} M$ ,  $[CH_3COOH] = x - 4.3 \cdot 10^{-3} M$

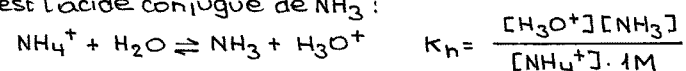
7.8. (suite)

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot 1M} = \frac{(4.3 \cdot 10^{-3} M)^2}{x \cdot 1M - 4.3 \cdot 10^{-3} M^2}$$

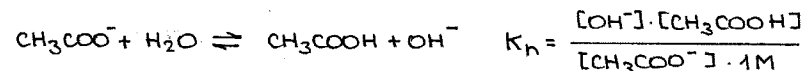
$$x \cdot K_a \cdot 1M - K_a \cdot 4.3 \cdot 10^{-3} M^2 = (4.3 \cdot 10^{-3} M)^2, \quad K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$$

$$x = \frac{4.3 \cdot 10^{-3} M (4.3 \cdot 10^{-3} M - 1.8 \cdot 10^{-5} M)}{1.8 \cdot 10^{-5} M} = \underline{\underline{1.0 M}}$$

7.9. Dans ce cas, le cation et l'anion du sel s'hydrolysent.  $NH_4^+$  est l'acide conjugué de  $NH_3$ :



L'ion acétate est la base conjuguée de l'acide acétique:



En combinant les expressions de  $K_e(H_2O)$ ,  $K_a(CH_3COOH)$  et  $K_b(NH_3)$ , on obtient:

$$K_e = [H^+][OH^-] \cdot 1M^{-2}, \quad K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot 1M}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3] \cdot 1M}$$

$$\Rightarrow K_h(NH_4^+) = \frac{K_e}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h(CH_3COO^-) = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Par pure coïncidence, les deux constantes d'hydrolyse de ces deux ions sont identiques. La quantité de  $H^+$  formés par hydrolyse de  $NH_4^+$  doit donc être égale à la quantité d'ions  $OH^-$  formés par l'hydrolyse de  $CH_3COO^-$ . La solution est donc neutre  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M \Rightarrow \underline{\underline{pH = 7.00}}$

Soit  $x = [NH_3]$ ,  $[NH_4^+] = 10^{-2} M - x$  à l'équilibre. Par substitution dans l'expression de  $K_h(NH_4^+)$ , il vient:

7.9. (suite)

$$K_h(NH_4^+) = \frac{10^{-7} M \cdot x}{(10^{-2} M - x) \cdot 1M} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow 5.6 \cdot 10^{-12} M^2 - 5.6 \cdot 10^{-10} M \cdot x = 10^{-7} M \cdot x$$

$$\Rightarrow x = \frac{5.6 \cdot 10^{-12} M^2}{10^{-7} M} = 5.6 \cdot 10^{-5} M$$

$$\Rightarrow \text{Fraction de } NH_4^+ \text{ hydrolysé: } \frac{5.6 \cdot 10^{-5} M}{10^{-2} M} = \underline{\underline{0.56\%}}$$

Comme  $K_h(CH_3COO^-) = 5.6 \cdot 10^{-10}$ , le calcul dans ce cas aboutira à un résultat identique: Fraction de  $CH_3COO^-$  hydrolysé = 0.56%