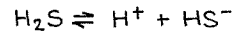


CORRIGE - SERIE 8

8.1. En première approximation, on peut supposer que la plupart des H^+ provient de la première ionisation:



si $x = [H^+] = [HS^-]$, on a $[H_2S] = c_i - x = 0,10M - x$

En posant par hypothèse que x est petit $[H_2S] \approx 0,10M$

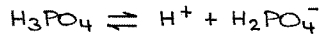
$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S] \cdot 1M} = 10^{-7} = \frac{x^2}{0,10M \cdot 1M} \Rightarrow x = \sqrt{10^{-8}M^2} = 10^{-4}M$$

Vérification des hypothèses: x est effectivement petit vis-à-vis de $c_i = 0,10M$. En utilisant $[H^+] = 10^{-4}M$, la part due à la seconde dissociation $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ serait:

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HS^-] \cdot 1M}{[H^+]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-4}M^2}{10^{-4}M} = 1,2 \cdot 10^{-13}M$$

La contribution à la concentration en H^+ du second équilibre est donc bien négligeable. Les simplifications sont justifiées.

8.2. Supposons à nouveau que les H^+ proviennent principalement du premier équilibre de dissociation:



Si la dissociation de $H_2PO_4^-$ par le deuxième équilibre est faible, on aura $x = [H^+] = [H_2PO_4^-]$ et

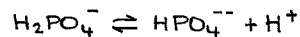
$[H_3PO_4] = c_i - x = 0,01M - x$. A priori x ne peut être négligé ici:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4] \cdot 1M} = \frac{x^2}{0,01M - x} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

$$x^2 + 7,1 \cdot 10^{-3}x - 7,1 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-7,1 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{5 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 7,1 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{-7,1 \cdot 10^{-3} + 1,83 \cdot 10^{-2}}{2} = 5,6 \cdot 10^{-3}M$$

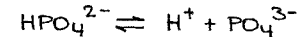
En substituant cette valeur de $[H^+]$ et $[H_2PO_4^-]$ dans le deuxième équilibre:



$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-] \cdot 1M} \Rightarrow [HPO_4^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [H_2PO_4^-] \cdot 1M}{[H^+]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}M}{10^{-4}M} = 6,2 \cdot 10^{-4}M$$

On vérifie que la quantité de $H_2PO_4^-$ dissociée est effectivement faible ($6,2 \cdot 10^{-4}M$) en regard de sa concentration estimée plus haut ($5,6 \cdot 10^{-3}M$).

Utilisons enfin les valeurs de $[H^+]$ et $[HPO_4^{2-}]$ dans le troisième équilibre:

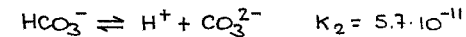


$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}] \cdot 1M} \Rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [HPO_4^{2-}] \cdot 1M}{[H^+]}$$

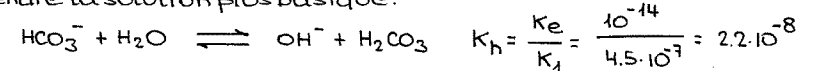
$$[PO_4^{3-}] = \frac{4,4 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-4}M^2}{5,6 \cdot 10^{-3}M} = 4,9 \cdot 10^{-18}M$$

On vérifie encore que la dissociation dans le 3e équilibre ne diminue la concentration de HPO_4^{2-} que de manière négligeable.

8.3. La dissociation des ions HCO_3^- tendra à acidifier la solution:

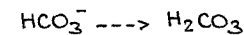


alors que l'hydrolyse des mêmes ions tendra au contraire à rendre la solution plus basique:

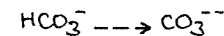


Comme $K_h > K_2$, on sait déjà que le pH de la solution sera > 7 , l'hydrolyse basique l'emportant sur la deuxième dissociation acide.

Si $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont suffisamment faibles après neutralisation mutuelle, l'électroneutralité de la solution implique que pour chaque charge négative perdue par l'hydrolyse



une autre charge négative doit être créée par la dissociation:



et donc: $[H_2CO_3] \approx [CO_3^{2-}] = x \Rightarrow [HCO_3^-] = 0,01M - 2x$.

Si x est suffisamment petit: $[HCO_3^-] \approx 0,01M$.

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-] \cdot 1M} = \frac{[H^+] \cdot x}{0,01 M^2} = 5,7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_h = \frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-] \cdot 1M} = \frac{[OH^-] \cdot x}{0,01 M^2} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_2 \cdot K_h = \underbrace{[H^+] \cdot [OH^-]}_{K_e} \frac{x^2}{10^{-4} M^4} = 10^{-14} \cdot \frac{x^2}{10^{-4} M^2} = \frac{x^2}{10^{10} M^2}$$

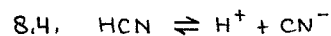
$$x^2 = 10^{10} M^2 \cdot 5,7 \cdot 10^{-11} \cdot 2,2 \cdot 10^{-8} = 1,25 \cdot 10^{-8} M^2 \Rightarrow x = \underline{1,1 \cdot 10^{-4} M}$$

On vérifie que $2x$ est effectivement petit par rapport à $0,01 M$.

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot x}{0,01 M^2} = 5,7 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [H^+] = \frac{5,7 \cdot 10^{-11} \cdot 0,01 M^2}{1,1 \cdot 10^{-4} M} = 5,2 \cdot 10^{-9} M$$

$$pH = -\log a(H^+) = -\log(5,2 \cdot 10^{-9}) = \underline{8,28}$$

On vérifie encore que $[OH^-]$ et $[H^+]$ sont petits vis-à-vis de x .



Equation de Henderson-Hasselbach: $pH = pK_a - \log \frac{[acide]}{[base]}$

$$pH = pK_a - \log \frac{[HCN]}{[CN^-]} \Rightarrow \log \frac{[HCN]}{[CN^-]} = pK_a - pH$$

$$\frac{[HCN]}{[CN^-]} = 10^{(-\log(4,8 \cdot 10^{-10}) - 8,50)} = 10^{0,82} = 6,61$$

Ce rapport peut être obtenu en neutralisant en partie le cyanure CN^- par un acide fort, tel que HCl. La quantité totale de cyanure disponible est $0,01 M$. Soit $x = [HCN]$, $[CN^-] = 0,01 M - x$. En substituant dans le rapport:

$$\frac{[HCN]}{[CN^-]} = 6,61 = \frac{x}{0,01 M - x} \Rightarrow x = \frac{6,61 \cdot 0,01 M}{1 + 6,61} = 8,7 \cdot 10^{-3} M$$

$$\Rightarrow [CN^-] = 0,01 M - x = 1,3 \cdot 10^{-3} M$$

La solution tampon peut donc être préparée en dissolvant $0,01$ mole de KCN et $8,7 \cdot 10^{-3}$ mol de HCl dans suffisamment d'eau pour préparer 1 litre de solution.

8.4. (b) 100 ml de solution tampon contiennent :

$$0,1 \cdot 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCN et}$$

$$0,1 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol } CN^-$$

L'addition de $5 \cdot 10^{-5}$ mol d'acide fort transforme autant de CN^- en HCN. Au final, on aura :

$$8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCN, et}$$

$$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol } CN^-$$

$$\Rightarrow pH = pK_a - \log \frac{[HCN]}{[CN^-]} = 9,32 - \log \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{8,0 \cdot 10^{-4}} = \underline{8,26}$$

(c) L'addition de $5 \cdot 10^{-5}$ mol d'une base forte transforme autant de HCN en CN^- . On aura donc finalement :

$$8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCN, et}$$

$$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol } CN^-$$

$$\Rightarrow pH = 9,32 - \log \frac{[HCN]}{[CN^-]} = 9,32 - \log \frac{8,2 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-3}} = \underline{8,66}$$

8.5.

	(a)	(b)	(c)	(d)	
Volume de titrant [ml]	0	3	10	20	30
Volume total [L]	0,04	0,043	0,050	0,060	0,070
Nb. de mol OH^- ajoutées	0	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Nb. de mol CH_3COO^- formées	0	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Nb. de mol CH_3COOH restantes	$4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	X	4
Nb. de mol OH^- en excès	-	-	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$

$$(a) \quad pH = pK_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 4,73 - \log \frac{3,4}{0,6} = \underline{4,0}$$

$$(b) \quad pH = pK_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 4,73 - \log \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} = \underline{4,73}$$

$$(c) \quad \text{point de fin de titrage : } pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_0 = 7 + 2,37 + \frac{1}{2} \log C_0$$

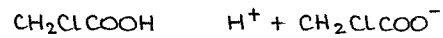
$$C_0 = 0,01 M \cdot 0,04 / 0,06 = 6,67 \cdot 10^{-3} M$$

$$\Rightarrow pH = 7 + 2,37 + \frac{1}{2} \log(6,67 \cdot 10^{-3}) = \underline{8,28}$$

$$(d) \quad [OH^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,07 L = 2,86 \cdot 10^{-3} M \rightarrow pOH = 2,54$$

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 2,54 = \underline{11,46}$$

8.6. L'acide chloracétique ($pK_a = 2.85$) est un acide relativement fort. La dissociation



avant l'ajout de NaOH ne peut donc pas être négligée comme dans le problème précédent 8.5.

L'électroneutralité globale de la solution impose :

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

Dans la solution acide $[\text{OH}^-]$ doit être faible est peut être négligée. On a donc : $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] \approx [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]$.

Comme Na^+ ne provient que du NaOH ajouté :

$$[\text{Na}^+] = \frac{2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0.05 \text{ L} + 0.002 \text{ L}} = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$\Rightarrow [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M} + [\text{H}^+]$. De plus, nous avons :

$$[\text{CH}_2\text{ClCOOH}] = c_0 - [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]$$

$$[\text{CH}_2\text{ClCOOH}] = \frac{0.01 \text{ M} \cdot 0.05 \text{ L}}{0.052 \text{ L}} - 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M} - [\text{H}^+] = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} - [\text{H}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}] \cdot 1 \text{ M}} \Rightarrow x = [\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_2\text{ClCOOH}] \cdot 1 \text{ M}}{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]}$$

$$x = \frac{1.4 \cdot 10^{-3} \cdot (9.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} - x) \cdot 1 \text{ M}}{3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M} + x}$$

$$x^2 + x(3.8 \cdot 10^{-4} \text{ M} + 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}) - (1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 0$$

$$x^2 + x(1.78 \cdot 10^{-3} \text{ M}) - 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2 = 0$$

$$x = \frac{-1.78 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{3.17 \cdot 10^{-6} + 5.16 \cdot 10^{-5}}}{2} = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} \approx -\log([\text{H}^+]/1 \text{ M}) = 2.55$$

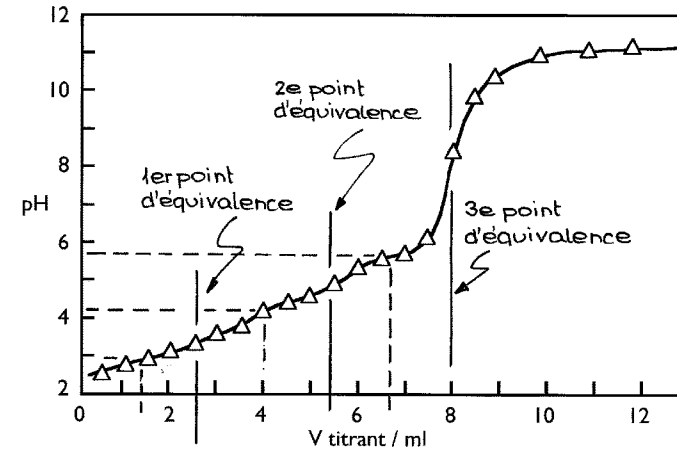
8.7.
$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{acide}] \cdot 1 \text{ M}}{[\text{base}]}$$

75% rouge :
$$[\text{H}^+] = \frac{3.0 \cdot 10^{-5} \cdot 0.75 \text{ M}}{0.25} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4.05$$

75% bleu :
$$[\text{H}^+] = \frac{3.0 \cdot 10^{-5} \cdot 0.25 \text{ M}}{0.75} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5.00$$

Variation du pH = $5.00 - 4.05 = 0.95$ unités.

8.8. Le nombre de moles de l'acide inconnu est $n = c \cdot V = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0.05 \text{ L} = 2.65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.



Un premier point d'équivalence est attendu pour un volume de titrant ajouté de :

$$V = \frac{2.65 \cdot 10^{-4} \text{ eq.}}{0.1 \text{ eq.} \cdot \text{L}^{-1}} = 2.65 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2.65 \text{ mL}$$

La courbe enregistrée montre un saut net du pH correspondant à une neutralisation complète à $V = 8 \text{ mL} \approx 3 \cdot 2.65 \text{ mL}$

On en conclut que l'on a affaire à un acide tri-protique.

Les pK_a de cet acide inconnu sont obtenus par la mesure du pH aux points de demi-neutralisation, soit à

$V_1 = 2.65 \text{ mL} / 2 = 1.3 \text{ mL}$, $V_2 = (2.65 \text{ mL} + 1.3 \text{ mL}) \approx 4 \text{ mL}$ et

$V_3 = 2 \cdot 2.65 \text{ mL} + 1.3 \text{ mL} = 6.7 \text{ mL}$. On trouve ainsi :

$$pK_{a1} \approx 3, \quad pK_{a2} \approx 4.2, \quad pK_{a3} \approx 5.9.$$

L'acide tabulé qui semble le plus correspondre à ces données est l'acide citrique.