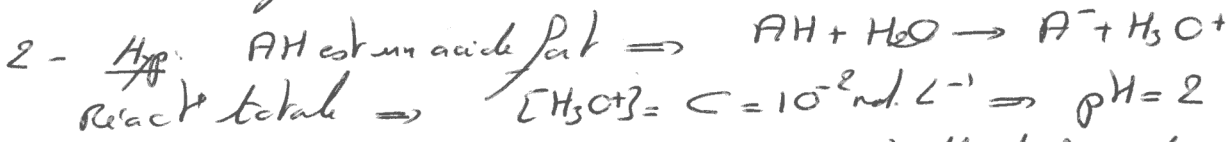
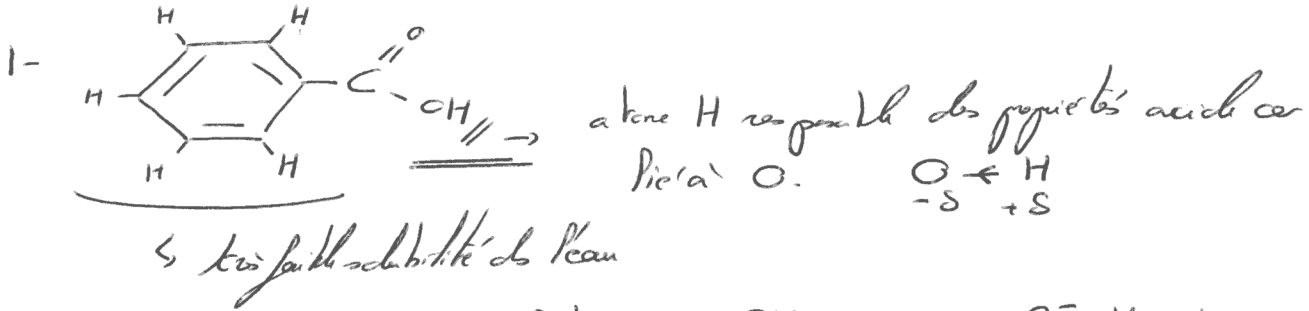
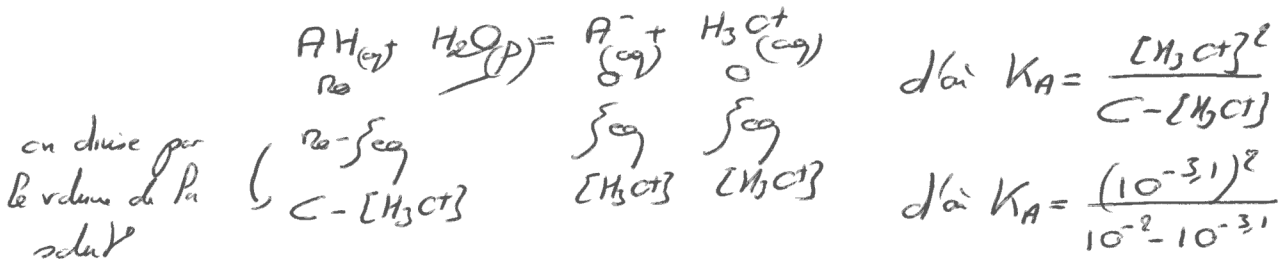


Exercice 1. Acide benzoïque



Or $\text{pH} = 3,2 > \text{pH} = 2 \Rightarrow$ dissociation partielle de l'acide \Rightarrow acide faible

3- On donne un tableau d'avancement :



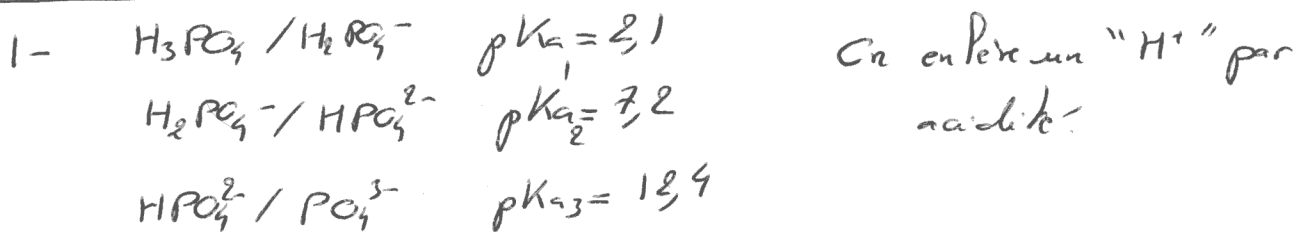
$K_A = 6,9 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{p}K_A = -\text{lg } K_A \Rightarrow$ $\text{p}K_A = 4,2$

Exercice 2.

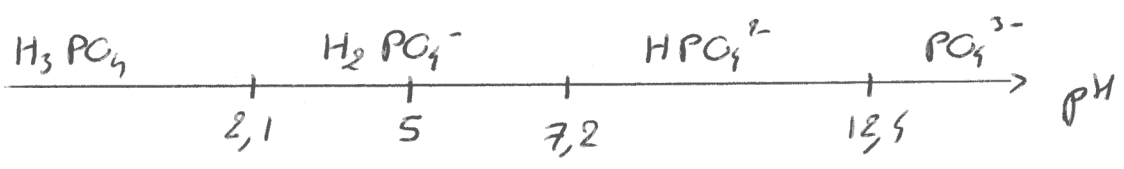
1- H_2SO_4 n'est pas présent en solution aqueuse, il agit totalement avec l'eau, la première acidité est forte.

2- Pour $\text{pH} = \text{p}K_a$ pour $[AH] = [A^-]$ d'où $\text{p}K_a = 8,0$ lecture graphique

Exercice 3



2. Diagramme de prédominance.



3 - Pour $pH = 5$, $H_2PO_4^-$ est l'espèce majoritaire d'où $[H_2PO_4^-] \approx c$
avec $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

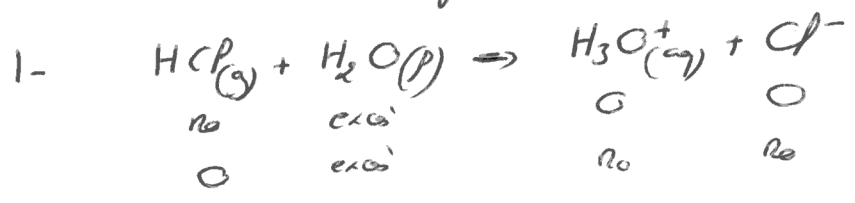
On calcule les autres concentrations à l'aide des formules des pK_A .

$$[H_3PO_4]_{eq} = \frac{[H_2PO_4^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{K_{a1}} \Rightarrow [H_3PO_4]_{eq} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HPO_4^{2-}]_{eq} = \frac{K_{a2} [H_2PO_4^-]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} \Rightarrow [HPO_4^{2-}]_{eq} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[PO_4^{3-}]_{eq} = \frac{K_{a3} [HPO_4^{2-}]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} \Rightarrow [PO_4^{3-}]_{eq} = 2,5 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

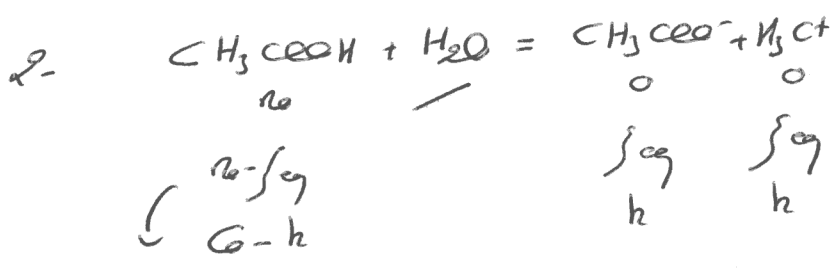
Exercice 4 - Calculs de pH.



$$[H_3O^+] = \frac{n_0}{V} = c_0$$

$$[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 3$$



avec $h = [H_3O^+] = \frac{\int c_0}{V}$

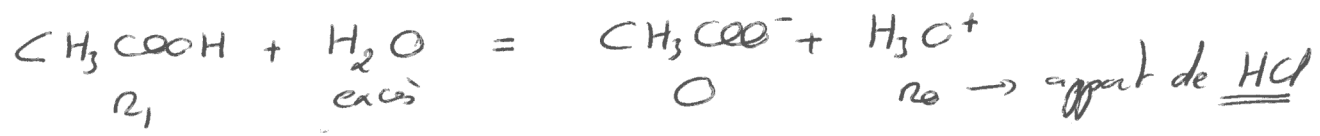
d'où $K_A = \frac{h^2}{c_0 - h}$ ~~Hyp.~~ $h \ll c_0$ d'où $K_A = \frac{h^2}{c_0}$

d'où $h^2 = K_A c_0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_A + pC_0)$

d'où $pH = \frac{1}{2} (4,8 + 1) = \frac{5,8}{2} \Rightarrow pH = 2,9$

$h = 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\ll c_0 \rightarrow$ Hypothèse vérifiée

3. d'acide chlorhydrique est un acide fort, il réagit totalement de l'eau.



1/V { r1 - {eq c' - {eq / V = c2 r2 + {eq r2 / V + {eq / V = c + {eq / V

KA = (c2 x (c + c2)) / (c' - c2)

Hyp: c2 << c' d'au KA = c2(c + c2) / c' => Kac' = c2c + c2^2

d'au c2^2 + cc2 - Kac' = 0

c2 = (-c ± sqrt(c^2 + 4Kac')) / 2 = -c + sqrt(c^2 + 4Kac') / 2

d'au c2 = (-10^-3 + sqrt(10^-6 + 4 x 10^-6 x 10^-1)) / 2 = 8,54 x 10^-4 mol.L^-1 << c

d'au [H3O+] = c + c2 = 1,85 x 10^-3 mol.L^-1

d'au pH = 2,7

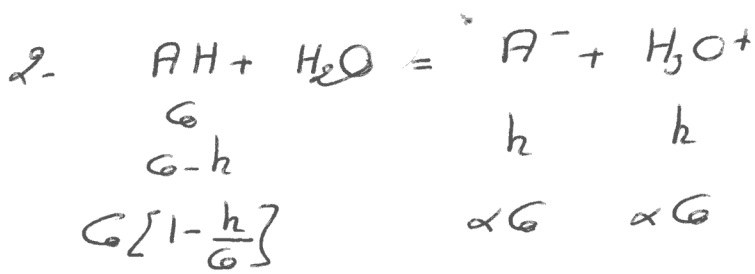
Exercice 5. Rappel: Conductance G = 1/R = I/u = sigma x k = (sigma x S) / l

On pose k = S/l la constante de cellule

1- Schéma etaloi: Ge = k sigma_e d'au k = (9,41 x 10^-2 x 10^-2) / 11,19 = 8,41 x 10^-3 m

d'au k = 8,41 x 10^-3 m

sigma = G/k = (2,80 x 10^-3 S) / (8,41 x 10^-3 m) => sigma = 33,3 x 10^-2 S.m^-1



on pose $\alpha = \frac{h}{C}$

d'ai $K_A = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} \Rightarrow \boxed{K_A = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}}$

3- $\sigma = \sum_{\text{ions}} d_i |z_i| [X_i]$ $\sigma = d_{A^-} [A^-] + d_{H_3O^+} [H_3O^+]$ → égalité

$$\sigma = (d_{A^-} + d_{H_3O^+}) [H_3O^+] = (d_{A^-} + d_{H_3O^+}) \alpha C$$

d'ai $\alpha = \frac{\sigma}{(d_{A^-} + d_{H_3O^+}) C} = \frac{33,3 \times 10^{-2}}{370 \times 10^3 \times 3,86 \times 10^{-2} \times 10^3}$

$C \text{ en mol.l}^{-1}$

$\alpha = 2,21 \times 10^{-2}$

d'ai $K_A = \frac{(2,21 \times 10^{-2})^2}{1 - 2,21 \times 10^{-2}} \times 3,86 \times 10^{-2} = 1,92 \times 10^{-5}$

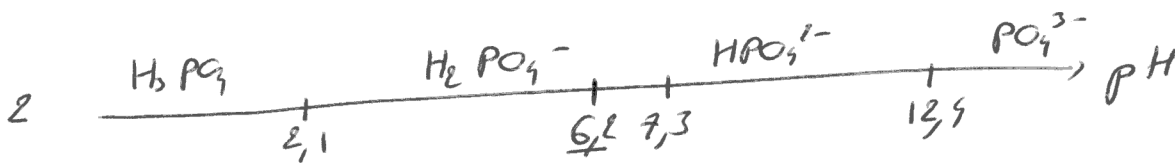
→ en mol.l⁻¹

d'ai $pK_A = -\lg K_A$ $\boxed{pK_A = 4,7}$

Exercice 6. Préparation d'une solution tampon

1- $C = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{M_1 V}$ d'ai $m_1 = C V M_1$

$m_1 = 0,10 \times 1,0 \times 336 \Rightarrow \underline{m_1 = 33,6 \text{ g}}$

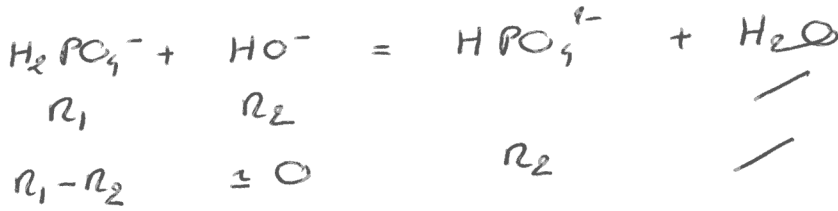


On retient H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} à ce pH



$$K = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-][HO^-]} = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-][HO^-][H_3O^+]} = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{-7,3+11} = 10^{3,7} \gg 1$$

4 - Tableau d'avancement :



d'ai $[H_2PO_4^-] = \frac{n_1 - n_2}{V}$ $[HPO_4^{2-}] = \frac{n_2}{V}$

5- $pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right) = pK_{a2} + \log\left(\frac{n_2}{n_1 - n_2}\right)$

$pH - pK_{a2} = \log\left(\frac{n_2}{n_1 - n_2}\right)$ d'ai $10^{pH - pK_{a2}} = \frac{n_2}{n_1 - n_2}$

d'ai $(10^{pH - pK_{a2}}) \times (n_1 - n_2) = n_2$

d'ai $n_1 \times 10^{pH - pK_{a2}} = n_2 (1 + 10^{pH - pK_{a2}})$

$\frac{n_1}{n_1} \times 10^{pH - pK_{a2}} = \frac{n_2}{n_2} (1 + 10^{pH - pK_{a2}})$

d'ai $n_2 = \frac{n_2 \times n_1}{n_1} \times \frac{10^{pH - pK_{a2}}}{1 + 10^{pH - pK_{a2}}}$

$n_2 = \frac{40 \times 33,6}{336} \times \frac{10^{9,2 - 7,3}}{1 + 10^{9,2 - 7,3}}$ d'ai $n_2 = 0,29g$

Exercice 7 - Simulation du dosage de l'acide citrique

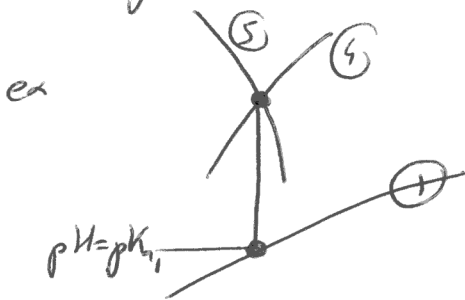
- 1 - Courbe ① : pH en fonction du volume versé
- Courbe ⑤ : H_3A ; Courbe ④ : H_2A^- ; Courbe ③ : HA^{2-}
- Courbe ② : A^{3-}

2. Les trois acidités sont dosées ~~à la suite~~ (un seul saut de pH):
à la suite

$$3 C_a V_0 = C_b V_{eq} \quad \text{d'où} \quad C_a = \frac{C_b V_{eq}}{3 V_0}$$

$$\text{d'où} \quad C_a = \frac{0,05 \times 18}{3 \times 20} \Rightarrow C_a = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Qd les courbes des formes acide et basique se croisent, on a $\text{pH} = \text{pK}_a$; Δ ici que les concentrations sont troquées en fait du volume versé et non du pH; il faut donc projeter le pt d'intersection sur la courbe ① donnant le pH.



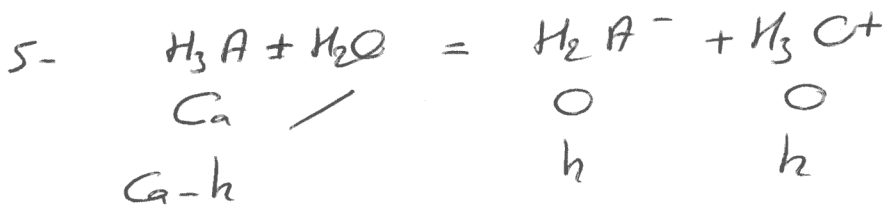
On en déduit

$$\underline{\text{pK}_{a1} = 3,1}$$

$$\underline{\text{pK}_{a2} = 4,8}$$

$$\underline{\text{pK}_{a3} = 6,5}$$

4. Les pK_a sont trop voisines parce que les degrés sont successifs



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

(non négligeable!)
 $[\text{H}_2\text{A}^-]_0 \approx \frac{1}{5} [\text{H}_3\text{A}]_0$
 > cf courbe à $V=0$ ml

$$\text{d'où} \quad C_a K_a - K_a h = h^2$$

$$\text{d'où} \quad h^2 + K_a h - C_a K_a = 0$$

$$h = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 C_a K_a}}{2} = 3,87 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\text{lg} h \Rightarrow \underline{\text{pH} = 2,4}$$