

Exercise 1A

On s'intéresse à l'équilibre

mol. L ⁻¹	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$
E.T.	Co — —
t	Co(1-x) Cox Cox

où α est le coefficient de dissipation de l'onde ($\alpha = \frac{\gamma}{\omega}$)

D'après la loi d'action des masses (LAM),

$$K_A = Q_{Feq} = \frac{a(h^+) a(Cl_2COO^-)}{a(h^+) a(Cl_2COO^-)}$$

La solution est considérée idéale.

$$K_A = \frac{C_{Ox} \cdot C_{Ox}}{C_{O(1-x)} C^0} = \frac{C^2}{1-K}$$

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} + \frac{k_A}{m} \alpha - \frac{k_A}{m} = 0 \quad \text{avec } k_A = k_{AC}$$

Ce titre admet deux solutions simples:

$$\alpha_{\pm} = -\frac{k_A'}{2c_0} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4c_0}{k_A'}} \right)$$

On a $\alpha_+ < 0$ et $\alpha_- > 0$, α_- est la seule solution physique notée $\alpha(\alpha_0)$

$$\alpha(k_0) = -\frac{k_A'}{2c_0} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4c_0}{k_A'}} \right)$$

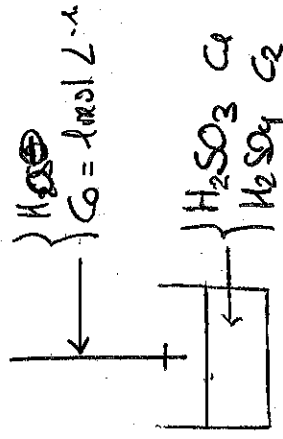
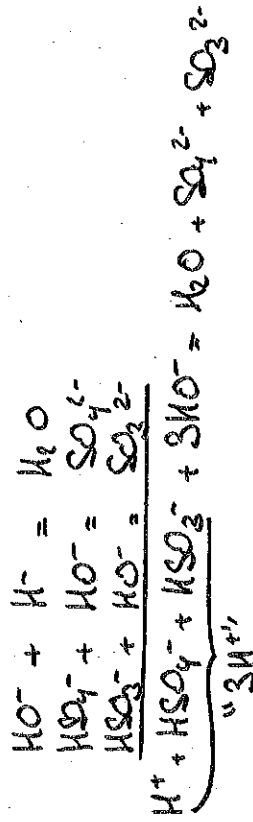
On a $\alpha \rightarrow \alpha \beta$, il s'agit de la bide
dilution d'Ostwald. À dilution ∞ , cette relation
n'est plus valable et l'autoprotolyse de l'eau devient saluante

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha(\omega) = \frac{KAC^\circ}{h_{\text{lim}} + KAC^\circ}$$

$$\text{or } h_{\text{lim}} \cdot \omega_{\text{lim}} = K C^\circ \Rightarrow h_{\text{lim}} = \sqrt{K C^\circ}$$

$$\text{dass } \lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha(\omega)_{\text{AN}} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-4.8} + 10^{-7}} = 0.99937 \dots$$

Exercice 2A:

l'équivalence :

À l'équivalence, on a :

$$u(\Sigma^{n+1}) = u_{\text{orig}}(\Sigma^n)$$

$$(2C_2 + C_1)V = 60 \text{ Volts}$$

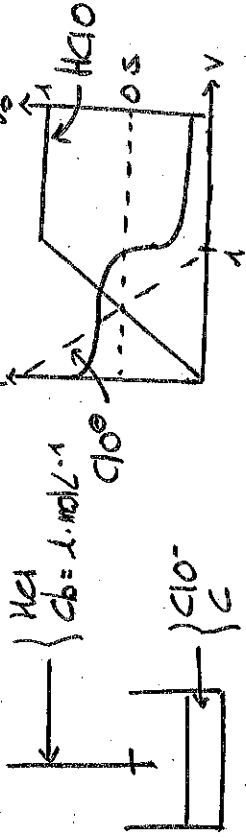
2^e Equivalence

À l'équivalence, on a :

$$C_V = C_V(b - \frac{1}{2})$$

$$\underline{A.N.} \quad \underline{C_1} = \frac{1(2-1.5)}{20} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol L}^{-1}}{2 \times 10} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{20} \text{ Mol L}^{-1}$$

Exercice 1B:



À partir de la courbe, on peut tirer directement les données:

$$\%(\text{HClO}) = \%(\text{ClO}^-) \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_A \approx 7.5$$

- À l'équivalence, $V_E = 1 \text{ mL}$ et

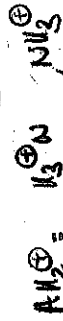
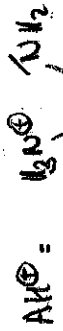
$$n_0(\text{ClO}^-) = n^{\text{inf}}(\text{HCl})$$

$$\Leftrightarrow C \cdot V = V_{\text{eq}} \cdot C_b$$

$$\text{A.N.}: \underline{C} = \frac{1 \times 1}{10} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

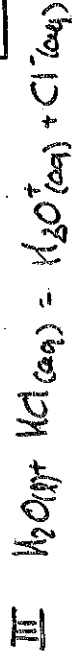
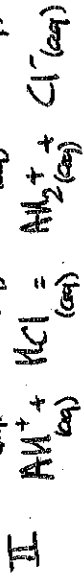
Exercice 2B

1. L'éthylène diamine possède deux fonctions amines formant le couple $\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$ en milieu aqueux



La dernière acide est plus marquée, plus simple à traiter

2. Éq - réaction:



3. On va s'aider des équilibres:

1^{er} équilibre:

$$n_0(\text{en}) = n^{\text{inf}}(\text{HCl})$$

$$C_0 V_0 = C_A V_1$$

2^{er} équilibre:

$$n_0(\text{en}) = n^{\text{inf}}(\text{HCl})$$

$$C_0 V_0 = C_A (V_2 - V_1)$$

$$\text{D'où } 2C_0 V_0 = C_A V_2$$

$$\text{A.N.}: \underline{C} = \frac{C_A V_2}{2 V_0} = \frac{10^{-1} \times 20}{2 \times 10} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. On identifie la réaction prédominante dans les domaines I ($0 < V < V_1$) et II ($V_1 < V < V_2$)



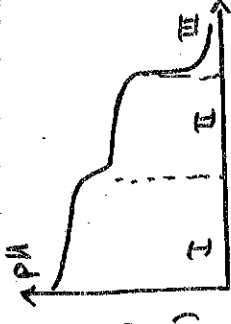
$$\text{pH} = \text{p}K_A (\text{AH}^+/\text{A}) + \log \left(\frac{[\text{A}]}{[\text{AH}^+]}\right)$$

À partir de 2 et 3 on a: $[\text{A}] = \frac{C_A (V_1 - V)}{V_0 + V}$

$$[\text{AH}^+] = \frac{C_A V}{V_0 + V}$$

$$\text{donc } \text{pH} = \text{p}K_A (\text{AH}^+/\text{A}) + \log \left(\frac{V_1}{V} - 1 \right)$$

$$\text{d'où } \left[\text{pH} (V = V_1/2) = \text{p}K_A (\text{AH}^+/\text{A}) = 11 \right]$$



De même, par la 2^e acidité



$$pH = pK_A (AH_2^+ / AH^+) + \log \left(\frac{[AH^+]}{[AH_2^+]} \right)$$

d'où on tire pour $V > V_1$

$$[AH^+] = \frac{CA(V_1 - V)}{V + V_0}$$

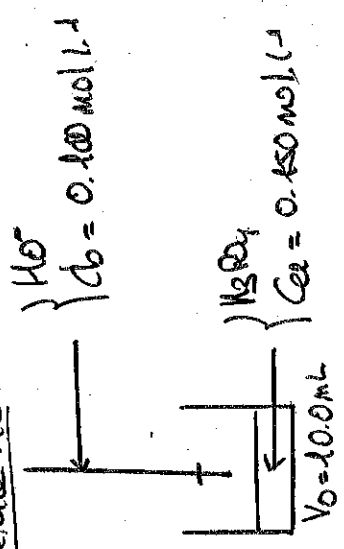
$$[AH_2^+] = \frac{CA(V - V_1)}{V + V_0}$$

$$\text{d'où } pH(V) = pK_A (AH_2^+ / AH^+) + \log \left(\frac{2V_1 - V}{V - V_1} \right)$$

$$\text{d'où } pH \left(\frac{V_1 + V_2}{2} \right) = pH \left(\frac{3}{2} V_1 \right) = pK_A (AH_2^+ / AH^+)$$

$$\text{d'où } pK_A (AH_2^+ / AH^+) = 7.8$$

Exercice 1C:



1. Attribution courbes:

1. H_3PO_4	AlH_3
2. $H_2PO_4^-$	AlH_2^-
3. HPO_4^{2-}	AlH^{2-}
4. PO_4^{3-}	Al^{3-}

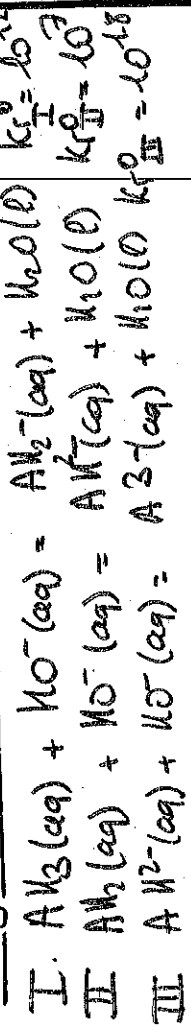
On lit les pKa, avec l'aide des intersections des courbes de distribution, sur la courbe $pH = f(V)$ (courbe de titrage)

$$pK_A (AlH_3 / AlH_2^-) = 2.08$$

$$pK_A (AlH_2^- / AlH^{2-}) = 7$$

$$pK_A (AlH^{2-} / Al^{3-}) = 12.2$$

2. Titrages successifs:



3. On lit $V_1^{eq} = 15 mL$
 La relation l'équivalence de I, est
 $n_0(AlH_3) = n_{titr}(H_2O)$
 $C_0 V_0 = C_b V_{eq,1}$

A.N $V_{eq,1} = 15 mL$

La valeur calculée est comparée avec la valeur expérimentale

4. La première partie de la courbe ne présente pas l'allure des acides/bases faibles. Cela est dû au fait que la première acidité est forte d'où $pK_A = 1.8$ (proche de 0)
 La dissociation étant rapide, on a $pH(\frac{V_{eq,1}}{2}) \neq pK_A$
 (mélange ne suit pas la formule de Henderson entre 0 et $V_{eq,1}$ non inclus)

5. On n'observe pas 3 sauts de pH car la troisième acidité est trop proche en force de celle de H_3O^+ . La dissociation n'est donc que partielle.

Exercice 2C

1. D'après la loi de Kohlrausch,

$$\sigma' = \sum \lambda_i^0 \alpha_i$$

On a 3 espèces ioniques dans le milieu

$$|\sigma' = \lambda^0(\text{H}^+)h + \lambda^0(\text{HCO}^-)\omega + \lambda^0(\text{NH}_4^+)\text{[NH}_4^+]$$

2. a. Avancement de la réaction :



$$t=0 \quad \begin{array}{cc} \text{XS} & - \\ + & \text{XS} \end{array} \quad \begin{array}{cc} - & \alpha c \\ \alpha c & \alpha c \end{array}$$

Il s'agit de la RPE. On mesure h à partir de l'autoprotolyse de l'eau : $K_e = \frac{h\omega}{\sigma^2} = \frac{h\alpha c}{\sigma^2}$

$$\text{D'où } |\sigma' = \underbrace{(\lambda^0(\text{HCO}^-) + \lambda^0(\text{NH}_4^+))}_{\sigma_1} \alpha + \underbrace{\lambda^0(\text{H}^+)c^2 K_e}_{\sigma_2}$$

En supposant $\sigma_1 \alpha \gg \sigma_2$, on a :

$$\sigma' \approx (\lambda^0(\text{HCO}^-) + \lambda^0(\text{NH}_4^+)) \alpha$$

$$\Rightarrow \alpha \approx \frac{1}{c} \frac{\sigma'}{\lambda^0(\text{HCO}^-) + \lambda^0(\text{NH}_4^+)}$$

$$\text{A.N. : } \alpha \approx 0.42$$

$$\text{Verifi. : } |\sigma_2 = \frac{35 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-3}}{0.42 \times 6 \times 10^{-2}} = 1.38 \cdot 10^{-14} \text{ S.m}^{-1}$$

b. On a un mélange $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ qui contrôle le pH d'où

$$|\text{pH} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) \text{ Henderson}$$

Donc
$$|\text{pH} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)$$

$$\text{or : } \text{pH} \hat{=} -\log(\alpha(\text{H}^+))$$

$$= -\log\left(\frac{h}{c}\right) = \text{pK}_e - \text{pOH}$$

À 25°C,

$$\text{A.N. : } \text{pH} = 14 + \log(0.42 \times 6 \cdot 10^{-8}) = 9.9$$

$$\text{pK}_a = 9.4 - \log \left(\frac{0.58}{0.42} \right) = 9.25$$