

TD1

Exercice 1

	C=1 mol.L ⁻¹	C=0,05mol.L ⁻¹
HCl	36,5	1,8
H ₂ SO ₄	98	4,9
KOH	56	2,8
CaO	56	2,8
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	60	3

Exercice 4

CH₃COOH / CH₃COO⁻ : acide acétique / ion acétate
H₃PO₄ / H₂PO₄⁻ : acide phosphorique / ion dihydrogénophosphate
H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ : ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate
HCN / CN⁻ : acide cyanhydrique / ion cyanure
NH₄⁺ / NH₃ : ion ammonium / ammoniaque
H₂S / HS⁻ : sulfure d'hydrogène / ion hydrogénosulfure
HS⁻ / S²⁻ : ion hydrogénosulfure / ion sulfure
C₆H₅COOH / C₆H₅COO⁻ : acide benzoïque / ion benzoate
C₆H₅OH / C₆H₅O⁻ : phénol / ion phénolate
HNO₃ / NO₃⁻ : acide nitrique / ion nitrate

HCO₃⁻ / H₂CO₃ : ion hydrogénocarbonate / acide carbonique
HPO₄²⁻ / H₂PO₄⁻ : ion hydrogénophosphate / ion dihydrogénophosphate
H₂BO₃⁻ / H₃BO₃ : ion dihydrogénoborate / acide borique
BO₂⁻ / HBO₂ : ion métaborate / acide métaborique
ClO₃⁻ / HClO₃ : ion chlorate / acide chlorique
NH₃ / NH₄⁺ : ammoniaque / ion ammonium
NH₂⁻ / NH₃ : ion amidure / ammoniaque
HSO₄⁻ / H₂SO₄ : ion hydrogénosulfate / acide sulfurique
CO₃²⁻ / HCO₃⁻ : ion carbonate / ion hydrogénocarbonate
H₂O / H₃O⁺ : eau / ion hydronium
OH⁻ / H₂O : ion hydroxide / eau
HS⁻ / H₂S : ion hydrogénosulfure / acide sulfhydrique
SO₃²⁻ / HSO₃⁻ : ion sulfite / ion hydrogénosulfite
F⁻ / HF : ion fluorure / acide fluorhydrique

Exercice 5:

- acide/base au sens de LEWIS : Fe²⁺ est un accepteur de doublet.
- acide/base au sens de BRONSTED : NH₄⁺/NH₃ et H₂O/OH⁻.
- acide/base au sens de LUX-FLOOD : CaO est un donneur d'ion oxyde car CaO=Ca²⁺+O²⁻. Dans l'eau cela forme Ca(OH)₂.
- acide/base au sens de LEWIS : HClO/ClO⁻ et H₂O/OH⁻.
- acide/base (et précipitation) au sens de BRONSTED pour le couple HNO₃/NO₃⁻ et au sens de LEWIS pour Ag⁺ qui accepte le doublet.

TD 2

QCM :

- 1) b
- 2) b
- 3) b
- 4) d
- 5) a

Exercice 2

- a) acide fort ($pK_a < 0$)
- b) Pour les concentrations $> 10^{-6}$ M $pH = -\log C$: $pH=2$ - $pH=3,6$
Pour les concentrations $< 10^{-6}$ M, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau :
 $pH=6,97$
- c) KOH est une base forte :
Pour les concentrations $> 10^{-6}$ M $pH=14+\log C$: $pH=12$ - $pH=10,4$
Pour les concentrations $< 10^{-6}$ M, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau :
 $pH=7,02$

Exercice 3

- a) $pH=2,73$ - $pH=5,14$
- b) $C_0=0,2$ M : $[AcO^-]=h=1,84 \cdot 10^{-3}$ M
 $[AcOH]=1,98 \cdot 10^{-3}$ M
 $w=5,43 \cdot 10^{-12}$ M

 $C_0=10^{-5}$ M : $[AcO^-]=h=7,16 \cdot 10^{-6}$ M
 $[AcOH]=2,84 \cdot 10^{-6}$ M
 $w=1,4 \cdot 10^{-9}$ M
- c) $C_0=0,2$ M : $\alpha=100 \cdot [AcO^-]/C_0=0,92$ %
 $C_0=10^{-5}$ M : $\alpha=100 \cdot [AcO^-]/C_0=71,6$ %

→ Quand un acide faible est assez dilué, il a tendance à se comporter comme un acide de plus en plus fort (le taux de dissociation augmente).

TD 3

Exercice 3

$$M_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$
$$\text{pH} = 10$$

$$c_0 = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$
$$w = [\text{NH}_4^+] = 10^{-4} \text{ M}$$
$$[\text{NH}_3] = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$
$$h = 10^{-10} \text{ M}$$

Exercice 5

L'ajout d'acide fort aura pour effet d'augmenter la concentration $[\text{H}^+]$. Comme la constante d'acidité de la réaction de dissociation de l'acide faible est un paramètre invariable, la concentration d'acide faible augmente pour compenser la hausse de concentration de $[\text{H}^+]$. L'équilibre acido-basique est déplacé en sens inverse de la dissociation. Le taux de dissociation aura donc tendance à baisser.

Si la quantité d'acide fort ajoutée est assez importante, le pH aura tendance à baisser. Sinon le pH ne changera pas de façon notable.

Exercice 6

$$\text{pH} = 2,4$$

Exercice 7

$$\text{pH} = 11,3$$

L'ajout de base forte augmente la dissociation de l'acide faible.

TD 4

Exercice 1

HCl V=100mL c=0,01M	Départ	Neutralisé à						
		10 %	30 %	50 %	80 %	90 %	99 %	100 %
NaOH c=0,2M v=(mL)	0	0,5	1,5	2,5	4	4,5	4,95	5
[H ₃ O ⁺]	10 ⁻²	8,95.10 ⁻³	6,9.10 ⁻³	4,88.10 ⁻³	1,92.10 ⁻³	9,6.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷
pH	2	2,05	2,16	2,31	2,72	3,02	4,02	7

Exercice 2

CH ₃ COOH V=100mL c=0,02M	Départ	Neutralisé à						
		10 %	30 %	50 %	80 %	90 %	99 %	100 %
NaOH c=0,2M v=(mL)	0	1	3	5	8	9	9,9	10
[H ₃ O ⁺]	6.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	4,16.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	4,5.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁶	1,82.10 ⁻⁷	3,15.10 ⁻⁹
pH	3,2	3,8	4,38	4,74	5,35	5,7	6,74	8,5

Exercice 3

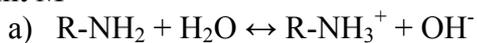
1) Point O : point d'équivalence

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$$

$$D'où C_b = 6.10^{-3} \text{ M}$$

2) La base est faible

3) Point M



b) Le pH est connu : pH= 10,51

On peut alors déterminer le K_a .

Si l'on pose les équations de la conservation de la matière, de l'électroneutralité et du K_a , on peut écrire :

$$c \cdot h^2 - K_e \cdot h - K_e \cdot K_a = 0$$

$$d'où K_a = 5,42.10^{-10}$$

c) le pH est connu

d) $[R-NH_2] = 5,68.10^{-3} \text{ M}$

point N



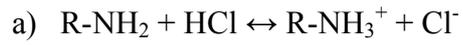
b) C'est la demi-équivalence

$$pH = pK_a$$

c) pH = 9,27

d) $[R-NH_2] = 1,88.10^{-3} \text{ M}$

point O



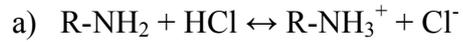
b) Soit c' la concentration de la solution en tenant compte de la dilution

$$h^2 + (K_a + c' - [\text{Cl}^-]).h - K_a.[\text{Cl}^-] = 0$$

c) $\text{pH} = 5,91$

d) $[\text{R-NH}_2] = 1,216 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

point P



b) Soit c'' la concentration de la solution en tenant compte de la dilution

$$h^2 + (K_a + c'' - [\text{Cl}^-]).h - K_a.[\text{Cl}^-] = 0$$

c) $\text{pH} = 3,2$

d) $[\text{R-NH}_2] = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

TD 5

Exercice 2

- a) $h_1 = 0,05 \text{ M}$; $\text{pH} = 1,3$
- b) $h_2 = 0,06 \text{ M}$; $\text{pH} = 1,24$
- c) $\Delta h/h_1 = 0,01/0,05 = 0,2$ soit 20% d'erreur ce qui est assez important. Il faut donc considérer qu la première acidité est totale et que les espèces en solutions ne sont donc que HSO_4^- et SO_4^{2-} .

Exercice 3

- a) Si $\text{pH} = 2,78$ la première acidité est "dépassée". Il faut donc traiter le problème comme dans la deuxième question l'exercice précédent.
On arrive à $C = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- b) $\alpha = 87\%$
- c) $\text{pH} = 7,52$

Exercice 4

Aux 3 demi-équivalences $V_b = 8,33$; 25 et 41,7 mL et $\text{pH} = \begin{matrix} \text{pK}_{a1} \\ \text{pK}_{a2} \\ \text{pK}_{a3} \end{matrix}$

Aux 3 équivalences $V_b = 16,67$; 33,3 et 50 mL et $\text{pH} = \begin{matrix} 0,5 * (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \\ 0,5 * (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) \\ 12,2 \end{matrix}$

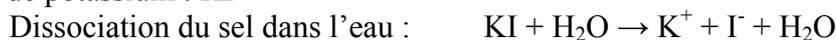
TD 6

Exercice 1

- 1) $\text{pH}_1 = 4,68$
- 2) $\text{pH}_2 = 4,63$ soit $\Delta\text{pH}/\text{pH}_1 = 0,05/4,68 = 1,06\%$
- 3) $\text{pH}_3 = 4,72$ soit $\Delta\text{pH}/\text{pH}_1 = 0,04/4,68 = 0,85\%$
- 4) Voir cours
- 5) $\text{pH} = 8,7$

Exercice 3

Iodure de potassium : KI



A priori le pH sera basique

Nitrite de sodium : NaNO_2



A priori le pH sera basique

Nitrate d'ammonium : NH_4NO_3



On met en solution un acide faible (NH_4^+) et une base faible (NO_3^- car HNO_3 est un acide fort). HNO_3 étant un acide très fort, la base NO_3^- sera peu "active" en solution. Le mélange se rapproche donc de la mise en solution de NH_4^+ . Le pH sera donc acide.

Exercice 4

- a) $C = 0,1 \text{ M}$
 $\text{pH} = 5,1$
 $C = 10^{-4} \text{ M}$
 $\text{pH} = 6,6$
- b) $C = 0,1 \text{ M}$
 $\text{pH} = 8,1$
 $C = 0,01 \text{ M}$
 $\text{pH} = 7,7$
- c) $\text{pH} = 7$ (car on met en solution deux ions "spectateurs")
- d) $\text{pH} = 7,1$
- e) Solution de nitrite d'ammonium : $\text{pH} = 6,25$
Solution de NaH_2PO_4 : $\text{pH} = 4,5$

TD 7

Exercice 1

$$s = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 0,6732 \text{ g.L}^{-1}$$

Exercice 2

$$[\text{F}^-] = 2 * [\text{Ba}^{2+}] = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = 4 \cdot s^3 = 1,76 \cdot 10^{-6}$$

Exercice 3

$$s = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$$

Exercice 4

$$[\text{La}^+] = s = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = 27s^4 = 6,12 \cdot 10^{-12}$$

Exercice 5

$$K_s = 4s^3 = 1,5 \cdot 10^{-12}$$

Exercice 6

Dans l'eau pure

$$s = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

$$s = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans Na_2SO_4

$$s = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 7

a) $s = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$. $[\text{OH}^-] = 3s$ d'où $\text{pH} = 10,5$

b) Comme $[\text{OH}^-]$ augmente la solubilité va baisser

$$s = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$$

Exercice 8

a) $K_s = 1,86 \cdot 10^{-14}$. $[\text{OH}^-] = 2s$ d'où $\text{pH} = 9,5$

b) Si $[\text{OH}^-]$ augmente, la solubilité va baisser.

$$s = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$$

Exercice 9

a) On calcule la solubilité des sels mis en commun :

$$K_{s1} = [Ag^+]_1[Cl^-] \quad \text{et} \quad K_{s2} = [Ag^+]_2^2[CrO_4^{2-}]$$

Or $[Cl^-]$ et $[CrO_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$

D'où $[Ag^+]_1 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ et $[Ag^+]_2 = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Comme la concentration de $[Ag^+]_1$ est la plus faible, cela veut dire qu'il faudra moins de Ag^+ pour précipiter $AgCl$ que Ag_2CrO_4 . Par conséquent, c'est $AgCl$ qui précipitera en premier.

b) Quand le deuxième sel précipite cela veut dire $[Ag^+] = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Donc $[Cl^-] = K_{s1}/[Ag^+] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$