

# CORRIGE

## Exercice 01 : (10 pts)

1- L'ammoniac est une base faible dans l'eau, elle réagit selon :



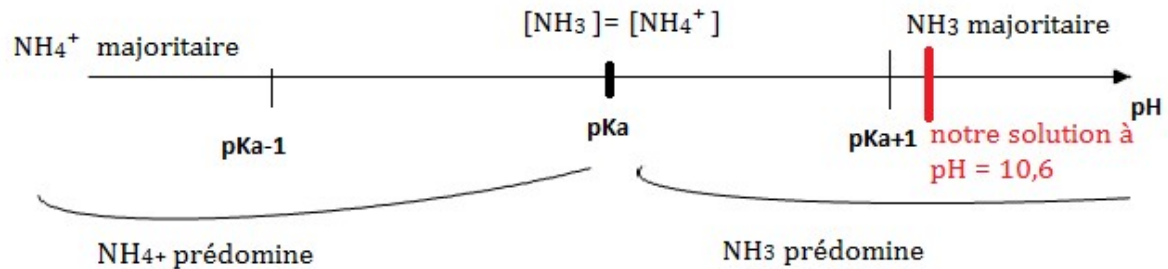
Le pH d'une base faible :  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C_1)$   $\mathbf{0,5}$

A.N :  $\text{pK}_a = -\log K_a = -\log 6,3 \times 10^{-10} = 9,2$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 9,2 + \log 0,01), \quad \text{pH} = 10,6 \quad \mathbf{0,25}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} > 7,5 \text{ est vérifié} \quad \mathbf{0,25} \\ \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1 = 9,2 + 1 = 10,2 \text{ est vérifié} \quad \mathbf{0,25} \end{array} \right.$$

2- Diagramme de prédominance :



$\mathbf{0,25} + \mathbf{0,25} + \mathbf{0,25} + \mathbf{0,25}$

## *Réalisation d'une solution tampon*

3-  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau significativement. Sa réaction avec la base  $\text{NH}_3$  est donc a priori très favorable :

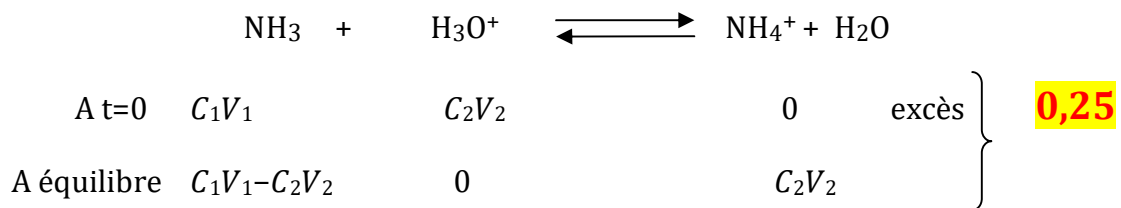


$$4- K_{\text{ég}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = 1 / K_a \quad \mathbf{0,25}$$

$$K_{\text{ég}} = 10^{+9,2} \gg 1 \quad \mathbf{0,25}$$

5- La réaction précédente convertit une partie de l'ammoniac apporté en  $\text{NH}_4^+$  de manière quasi-totale. Comme on veut obtenir un tampon  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , l'acide chlorhydrique doit être le réactif en défaut, afin qu'il reste significativement de l'ammoniac.

Le tableau d'avancement est donc :



**Remarque** : il est conseillé de faire un bilan en quantité de matière, ici, plutôt qu'en concentrations, car le volume change puisqu'on mélange deux solutions.

On obtient alors une solution tampon, dont les concentrations sont (si les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont négligeables) :

$$[\text{NH}_4^+] = C_2V_2 / (V_1 + V_2),$$

$$[\text{NH}_3] = (C_1V_1 - C_2V_2) / (V_1 + V_2)$$

(  $\mathbf{0,25}$  si l'étudiant a donné directement les concentrations de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{NH}_4^+$  sans le tableau d'avancement )

On trouve  $V_2$  en écrivant que le pH souhaité est de 10,0, soit :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \mathbf{0,25}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_2V_2} \right) \quad \mathbf{0,25}$$

**A.N :**  $10,0 = 9,2 + \log \left( \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_2V_2} \right)$

$$\left( \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_2V_2} \right) - 1 = 10^{10,0 - 9,2} = 10^{0,8}, \quad \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_2V_2} = 1 + 10^{0,8}$$

$$V_2 = C_1V_1 / C_2(1 + 10^{0,8})$$

$$\underline{V_2 = 0,27 \text{ mL}} \quad \mathbf{0,25}$$

**Remarque** : On remarque que ce volume est extrêmement faible : il correspond à environ 3 gouttes de la solution d'acide chlorhydrique ! Pour un ajustement plus précis, il serait préférable d'utiliser une solution d'acide plus diluée.

Pour terminer la question, il faut vérifier que les concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont bien négligeables devant les espèces du tampon, ce qu'on constate aisément en calculant toutes les concentrations :

$$[\text{NH}_4^+] = C_2 V_2 / (V_1 + V_2) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = C_1 V_1 - C_2 V_2 / (V_1 + V_2) = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**6- Pouvoir tampon :**

$$B = 2,3 C_0 x \cdot (1-x) \quad \mathbf{0,25}$$

$$\text{Avec } C_0 = C_1 V_1 / (V_1 + V_2) \quad \mathbf{0,25}$$

$$\text{Et } C_0 x = [\text{NH}_4^+] = C_2 V_2 / (V_1 + V_2), \quad \mathbf{0,25}$$

$$\text{AN : } C_0 = 0,01 \cdot 100 / (100 + 0,27) = 9,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 x = C_2 V_2 / (V_1 + V_2) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{On trouve } x = 0,135 \quad \mathbf{0,25}$$

$$\text{En remplace dans } B, \quad B = 2,3 \cdot 9,97 \cdot 10^{-3} \cdot 0,135 \cdot (1 - 0,135)$$

$$\underline{B = 0,0026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad \mathbf{0,25}$$

**7-** En principe, une solution tampon a un pH qui varie très peu par ajout modéré d'un acide fort.  $\mathbf{0,25}$

Mais attention, ici l'acide est tellement concentré par rapport à l'ammoniac qu'une quantité « modérée » est vite dépassée par l'ajout de seulement 3 gouttes (0,3mL environ) !!!,

Donc le pH sera considérablement changé.  $\mathbf{0,25}$

## Test :

1. Si on suppose que l'acide est fort (HA totalement dissocié dans l'eau) son pH sera :

$$\text{pH} = -\log C = -\log 0,05 = 1,3 \quad \mathbf{0,25}$$

notre solution a un  $\text{pH} = 3,5 < 1,3$ , cela nous indique clairement que l'acide est faiblement dissocié en solution et que la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en solution est  $< C_0$ .

**L'acide HA est donc faible. 0,25**

2. Calcule de PKa :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C), \quad \mathbf{0,25}$$

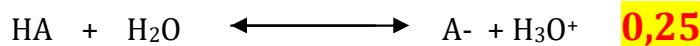
$$2 \text{pH} = \text{pKa} - \log C, \quad \text{pKa} = 2\text{pH} + \log C$$

$$\text{A.N: } \text{pKa} = 2 \times 3,5 + \log 0,05$$

$$\text{pKa} = 5,7 \quad \mathbf{0,25}$$

$$- \text{pH} < \text{pKa} - 1 = 5,7 - 1 = 4,7, \quad 3,5 < 4,7 \text{ est vérifié} \quad \mathbf{0,25}$$

3. Calcule de  $\alpha$ :



$$\text{A } t=0 \quad C_0 \qquad \qquad \qquad 0 \quad 0$$

$$\text{A } t_f \quad C_0 - \alpha C_0 \qquad \qquad \qquad \alpha C_0 \quad \alpha C_0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C_0, \quad \alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] / C_0, \quad \alpha = 10^{-\text{pH}} / C_0 \quad \mathbf{0,25}$$

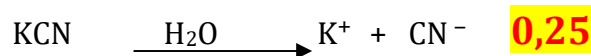
$$\text{A.N: } \alpha = 10^{-3,5} / 0,05, \quad \alpha = 0,0063 \quad \mathbf{0,25}$$

, c-à-d = 0.6 % ce qui montre que l'acide HA est très faiblement dissocié.

II- Calculer le pH d'une solution de concentration  $10^{-2}$  M en KCN :

On donne :  $\text{HCN}/\text{CN}^-$   $\text{pKa} = 9,0$ .

KCN est un sel totalement dissocié dans l'eau



$\text{K}^+$  : est un ion spectateur, n'a aucun pouvoir acido-basique  $\mathbf{0,25}$

$\text{CN}^-$  : est une base conjuguée faible de l'acide faible HCN,  $\mathbf{0,25}$

Donc le pH de la solution est le pH de la base faible CN-

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C) \quad \mathbf{0,25}$$

**A.N.:**  $\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 9 + \log 0.01) = 10.5 \quad \mathbf{0,25}$

On doit vérifier que:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} > 7.5 \\ \text{Et pH} > \text{pK}_a + 1 \end{array} \right.$

$\text{pH} = 10.5 > 7.5$  est vérifiée  $\mathbf{0,25}$

$\text{pH} = 10.5 > \text{pK}_a + 1 = 9 + 1 = 10$  est vérifiée  $\mathbf{0,25}$