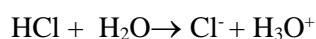


Filière : SMPC
Module : Chimie des Solutions
Série 1

Exercice I

1- 50 mL d'une solution contenant 3,65 g de HCl

La réaction d'hydrolyse de HCl.



➤ **Le nombre de moles :**

$$n = m/M = 3,65/36,5 = 0,1 \text{ mol}$$

➤ **Le nombre de moles d'équivalents :**

$$neq = p \times n = 1 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol. d'éq}$$

➤ **La normalité :**

$$N = neq/V = 0,1 / 50,10^{-3} = 2 \text{ mol. d'éq/L}$$

➤ **La molarité :**

Sachant que : $N = p \times C \text{ (} p = 1 \text{)}$

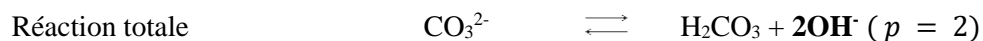
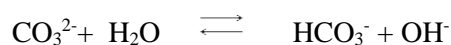
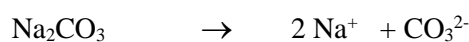
Donc : $C = 2 \text{ mol./L}$

➤ **La concentration massique :**

$$C' = C \times M = 2 \times 36,5 = 73 \text{ g/L}$$

2- 5,3 g de Na₂CO₃ dans une solution de 1L

L'équation d'ionisation de Na₂CO₃ dans l'eau :



➤ **Le nombre de moles :**

$$n = m/M = 5,3/106 = 0,05 \text{ mol.}$$

➤ **Le nombre de moles d'équivalents :**

$$neq = p \times n = 2 \times 0,05 = 0,1 \text{ mol. d'éq}$$

➤ **La normalité :**

$$N = neq/V = 0,1 / 1 = 0,1 \text{ mol. d'éq/L}$$

➤ **La molarité :**

Sachant que : $C = N/p$ ($p = 2$)

Donc : $C = 0,05 \text{ mol./L}$

➤ **La concentration massique :**

$$C' = C \times M = 0,05 \times 36,5 = 73 \text{ g/L}$$

Exercice II

Par définition :

$$\text{La densité } d = \frac{\text{Masse d'un volume } V \text{ de solution}}{\text{Masse du même volume } V \text{ d'eau}}$$

Soit pour $V = 1 \text{ L}$

$$d = \frac{\text{Masse d'1L de solution}}{\text{Masse d'1L d'eau}} = \frac{ms}{1000}$$

Soit

$$ms = 1000 \times d.$$

De même, le pourcentage (% P) est défini comme suit:

$$\% P = \frac{\text{Masse en grammes du produit pur dans un litre de solution}}{\text{Masse d'un litre de solution}}$$

$$\% P = C' / ms = C' / 1000 \times d$$

$$C' = \% P \times 1000 \times d \text{ (g/L)}$$

Sachant que :

$$N = p \times C = P \times (C' / M)$$

$$N = (\% P \times 1000 \times d \times p) / M$$

$$N = (0,5 \times 1000 \times 1,5 \times 2) / 98 = 15,3 \text{ mol. d'éq/L}$$

Pour préparer 500 mL d'une solution diluée à partir d'une solution H_2A concentrée, on prélève un volume V_1 de la solution mère de normalité N_1 et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à obtenir la solution désirée de volume $V_2 = 500 \text{ mL}$ et de normalité N_2 .

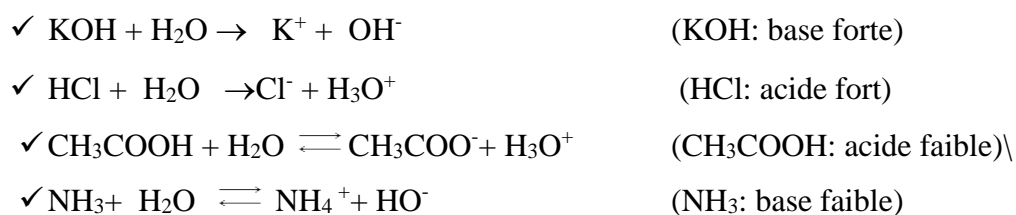
Sachant que : $N_1 V_1 / 1000 = N_2 V_2 / 1000$

Soit : $V_1 = N_2 V_2 / N_1$

Ainsi : $V_1 = 0,1 \times 500 / 15,3 = 3,27 \text{ mL}$

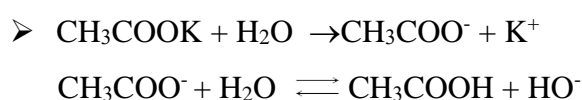
Exercice III

1- Les réactions de dissociation de ces composés en solution aqueuse

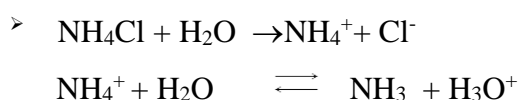


2-

➤ $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{K}^+$: Cl^- et K^+ ne présentent aucun caractère acido-basique: solution neutre



Solution basique: présence des ions HO^-



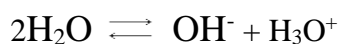
Solution acide: présence des ions H_3O^+

Exercice IV

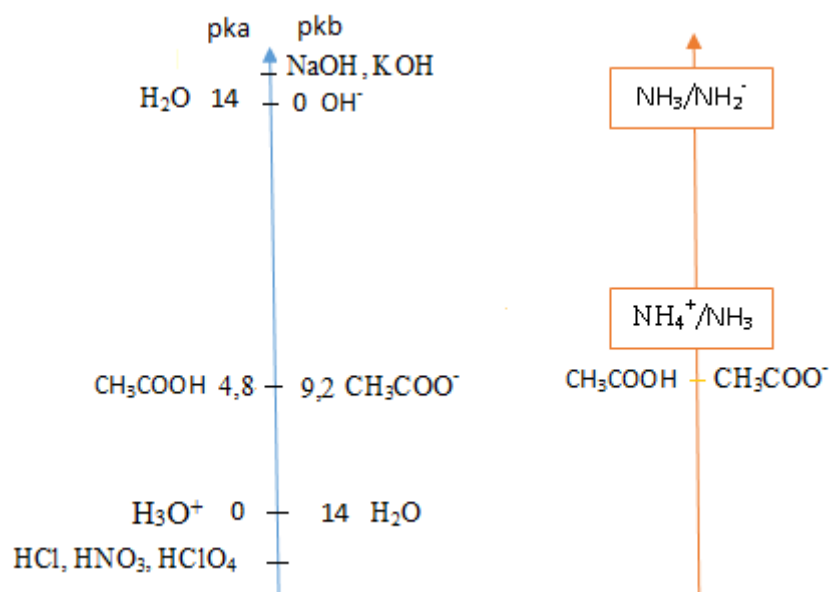
1-

L'acide le plus fort qui existe dans l'eau est H_3O^+ .

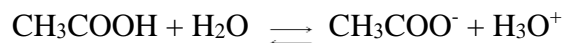
La base la plus forte dans l'eau est OH^- .



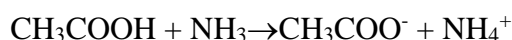
2-



Dans l'eau, CH_3COOH existe. En effet, cet acide est situé à l'intérieur du domaine délimité par les deux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Donc, l'acide se dissocie partiellement dans l'eau.



Dans NH_3 , CH_3COOH ne peut pas exister, car il est situé à l'extérieur du domaine délimité par les deux couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$. Donc, l'acide se dissocie totalement dans l'eau.



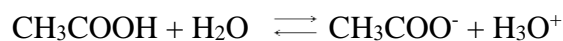
3-

La base NaOH ne peut pas exister dans l'eau : c'est une base forte qui se dissocie totalement dans l'eau.



4-

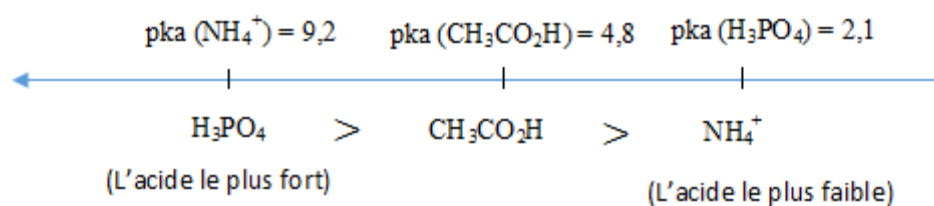
L'acide CH_3COOH peut exister dans l'eau : c'est un acide faible qui se dissocie partiellement dans l'eau.



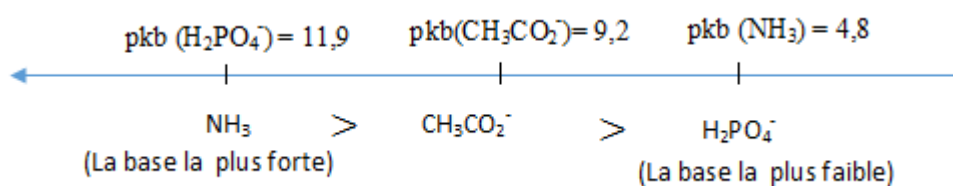
Exercice V

1-

✓ L'acide le plus fort est celui qui a le pK_a plus faible.



✓ Une base est d'autant plus forte que son pK_b est plus faible ou le pK_a de son acide conjugué est plus élevé.



2-

D'après la question 1, l'acide CH_3COOH est plus fort que l'acide NH_4^+ et la base NH_3 est plus forte que la base CH_3COO^- .

La réaction prévisible dans les conditions standard entre les couples $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ et $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ est :



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{ka(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}{ka(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

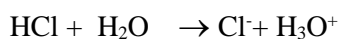
$$K = 10^{-4,8}/10^{-9,2} = 25118,86$$

$K > 1$: la réaction est fortement déplacée dans le sens 1.

Exercice VI

A.

a- HCl acide fort de concentration C



- **Cas 1:** $C = 10^{-3} \text{ M} > 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Donc $\text{pH} = -\log C$

A.N. $\text{pH} = 3$

- **Cas 2 :** $C = 10^{-7} \text{ M} < 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Donc $\text{pH} = -\log \frac{C + \sqrt{C^2 + 4ke}}{2}$

A.N. $\text{pH} = 6,80$

- **Pourcentage des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau**

Sachant que: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Donc: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = [\text{OH}^-]_{\text{eau}} = [\text{OH}^-]_{\text{totale}} = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = ke/10^{-\text{pH}}$

- **Cas 1:** $C = 10^{-3} \text{ M}$

$\text{pH} = 3$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = 10^{-11} \text{ M}$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}} = \frac{10^{-11}}{10^{-3}} = 10^{-8}$$

Soit un pourcentage de $\frac{1}{1000000} \%$

- **Cas 2 : C = 10^{-7} M ;**

pH = 6,80 donc $[H_3O^+]_{eau} = 10^{-7,2} M$

$$\frac{[H_3O^+]_{eau}}{[H_3O^+]_{totale}} = \frac{10^{-7,2}}{10^{-6,8}} = 0,3981$$

Soit un pourcentage de 39,81%

b-

pH = 6,5 soit $[OH^-]_t = [H_3O^+]_{eau} = 10^{-7,5} M$ et $[H_3O^+]_t = 10^{-6,5} M$

$$\frac{[H_3O^+]_{eau}}{[H_3O^+]_{totale}} = \frac{10^{-7,5}}{10^{-6,5}} = 0,1$$

Soit un pourcentage de 10%

C- y = 5%

Nous avons : $[H_3O^+]_{eau}/[H_3O^+]_t = 0,05 = [OH^-]/[H_3O^+]_t = K_e/[H_3O^+]_t^2$

Donc: $[H_3O^+]_t = (K_e/0,05)^{1/2}$

Ainsi: $[H_3O^+]_t = 4,47 \cdot 10^{-7} M$ et pH = 6,35

On a $[OH^-] = [H_3O^+]_{eau} = 0,05 \cdot [H_3O^+]_t = 2,2 \cdot 10^{-8} M$

$C = [H_3O^+]_t - [H_3O^+]_{eau} = 4,47 \cdot 10^{-7} - 2,2 \cdot 10^{-8} M = 4,25 \cdot 10^{-7} M$

Si on néglige $[H_3O^+]_{eau}$, on aura pH = $-\log C = -\log(4,25 \cdot 10^{-7}) = 6,37$

L'application de la relation pH = $-\log C$ introduit sur C l'erreur :

$$\frac{([H_3O^+]_t - C)}{[H_3O^+]_t} * 100$$
$$\text{Soit } \frac{(4,47 \cdot 10^{-7} - 4,25 \cdot 10^{-7})}{4,47 \cdot 10^{-7}} * 100 = 5\%$$

B. a-

$NaOH + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2O$

Nous avons pH = 9

Donc : $[H_3O^+]_t = [OH^-]_{eau} = 10^{-9} M$

$[OH^-]_t = K_e/[H_3O^+] = 10^{-5} M$

$$\frac{[OH^-]_{eau}}{[OH^-]_t} = \frac{10^{-9}}{10^{-5}} = 10^{-4}$$

Soit un pourcentage de 0,01%

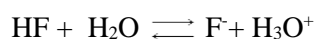
b-

$$y = 5\% = ([OH^-]_{\text{eau}}/[OH^-]_t = 0,05 = [H_3O^+]/[OH^-]_t = [H_3O^+]^2/K_e$$

$$\text{Donc } [H_3O^+] = (0,05K_e)^{1/2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ M et } \text{pH} = 7,65$$

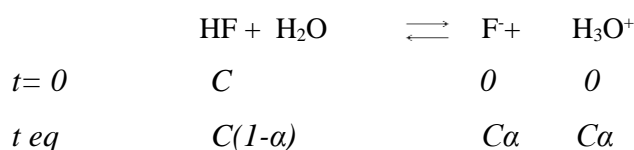
Exercice VII

1- Réaction de dissociation de HF dans l'eau:



2- Expression du coefficient de dissociation α .

HF acide faible se dissocie partiellement dans l'eau:



$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\text{Soit } C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC})}{2C}$$

Si $C \rightarrow 0$ (solution infiniment diluée): $\frac{K_a}{C} \rightarrow \infty$ $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \rightarrow \infty$

Donc $1 - \alpha \rightarrow 0$ et par conséquent $\alpha \rightarrow 1$.

3- Calcul du coefficient de dissociation α pour une solution d'acide fluorhydrique dans le cas où sa concentration est : 1M, 10^{-2} M, 10^{-6} M.

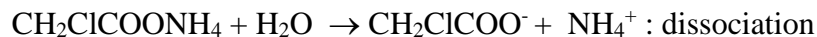
$$\alpha = \frac{(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC})}{2C}$$

C	α
1 M	0,0248
10^{-2} M	0,2216
10^{-6} M	0,9984

Conclusion: On remarque que le coefficient de dissociation α augmente lorsque la concentration de l'acide C diminue.

Exercice VIII

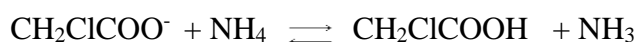
1-



Les réactions d'hydrolyse des ions $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ et NH_4^+ s'écrivent.



La réaction globale d'hydrolyse s'écrit :



2- Calcul du pH de la solution de concentration C.

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_{a1}[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{a2} \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]}{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 &= \frac{K_{a1}[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]} \end{aligned}$$

Comme la valeur de K_{b2} est voisine de celle de K_{a1} , alors les coefficients de dissociation de $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ et de NH_4^+ seront presque égaux.

Donc $[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] = [\text{NH}_4^+]$ et $[\text{CH}_2\text{ClCOOH}] = [\text{NH}_3]$

Et par conséquent

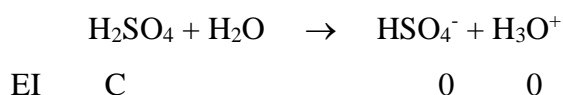
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 &= K_{a1}K_{a2} \\ \text{Soit } pH &= \frac{1}{2}(pka1 + pka2) \end{aligned}$$

Le pH est indépendant de la concentration C.

Exercice IX

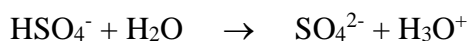
1- Expression des concentrations de $[\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de C et de $X = [\text{SO}_4^{2-}]$.

La première acidité est forte : dissociation totale de H_2SO_4 .





La deuxième acidité est faible : dissociation partielle de HSO_4^- ($K_a = 10^{-2}$)



$$[\text{HSO}_4^-] = C - X \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = C + X$$

2- Calcul de X, C et le pH de la solution.

Sachant que :

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(C + X)X}{(C - X)} = 10^{-2}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = C - X = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$(C + X)X = 10^{-2}(C - X) = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$(C + X) = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{X} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{Eq. 2} - \text{Eq. 1} \Rightarrow 2X = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{X} - 4 \cdot 10^{-2}$$

$$X^2 + 2 \cdot 10^{-2}X - 2 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\Delta = 12 \cdot 10^{-4} \text{ et } \sqrt{\Delta} = 3,464 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Donc } X = 0,732 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C = 4,732 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

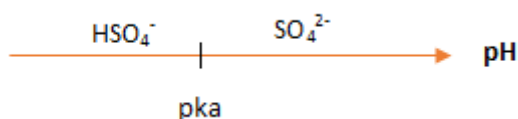
$$\text{pH} = 1,26$$

3- Domaine de prédominance des espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} .

$$\text{Sachant que : } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Si $\text{pH} < \text{pKa}$, dans ce cas: $[\text{SO}_4^{2-}] < [\text{HSO}_4^-]$: C'est HSO_4^- qui prédomine.

Si $\text{pH} > \text{pKa}$, dans ce cas: $[\text{SO}_4^{2-}] > [\text{HSO}_4^-]$: C'est SO_4^{2-} qui prédomine.



Exercice X (Examen 2019)

1- Calcul de la concentration initiale C_a de l'acide HA.

Au point d'équivalence $NaVa/1000 = NbVb/1000$

La solution de NaOH a un $pH = 12,7$ (base forte) $> 7,5$

$$\text{Donc : } pH = 14 + \log C_b$$

$$\log C_b = -14 + 12,7$$

$$\log C_b = -1,3$$

$$C_b = 0,05 \text{ mol./L}$$

$$Nb = 0,05 \text{ mol. d'ég/L}$$

$$Na = \frac{NbVb}{Va} = \frac{0,05 \times 8}{40} = 0,01 \text{ mol. d'ég/L}$$

$$Ca = 0,01 \text{ mol./L}$$

2- Calcul du pK_a et du pH initial de l'acide

$$I = 1,58 \cdot 10^{-3} = Ka/Ca = ka/10^{-2}$$

$$\text{Donc } Ka = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

$$pKa = 4,8$$

$$\text{On a } I < 0,0025$$

$$\text{Donc } \alpha = \sqrt{I} = 0,04$$

$$[H_3O^+] = C\alpha = 0,004$$

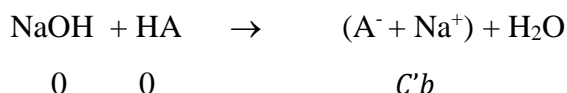
$$pH = 3,4$$

$$\text{Ou encore } pH = \frac{1}{2}(pka - \log C) = 3,4$$

3- Calcul des valeurs du pH

a- au point d'équivalence.

Soit la réaction de neutralisation



Au point d'équivalence le pH de la solution est celui de la solution (A^-, Na^+) sel d'acide faible et de base forte de concentration.

$$C'b = \frac{NbVe}{Va + Ve} = \frac{NaVa}{Va + Ve} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol./L}$$

$$I = Kb/C = 10^{-9,2}/8,33.10^{-3} = 7,57.10^{-8}$$

$$\alpha = \sqrt{I}$$

$$\alpha = 2,75.10^{-4}$$

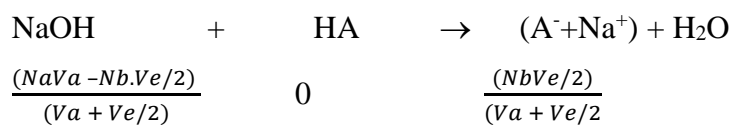
$$[OH^-] = \alpha \times C' \times b = 2,3.10^{-6} M$$

$$pOH = 5,64$$

$$pH = 8,36$$

b-

V = 4 mL et Ve = 8 mL, on est à la demi-équivalence



On a un acide HA et sa base conjuguée A⁻, le pH est donné par la relation

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{Quand } Vb = \frac{Ve}{2} \text{ on a } Nb \frac{Ve}{2} = Na \frac{Va}{2} \quad \Leftrightarrow [A^-] = [HA]$$

$$\text{Donc : } pH = pKa = 4,8 \text{ (solution tampon)}$$