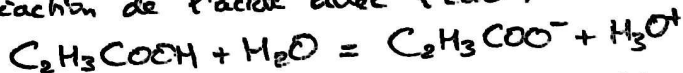


I Dissolution acide propanoïque

1. Commençons par écrire l'équation de réaction de l'acide avec l'eau :



Cette réaction a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-4,87}$

L'acide est mis en concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ à l'état initial. À l'équilibre sa concentration sera de $C - x_{eq}$ où x_{eq} est l'avancement volumique. La concentration de l'ion propanoate $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$ sera à l'équilibre de x_{eq} et la concentration des ions oxonium sera de $x_{eq} + \epsilon$ où ϵ est la concentration initiale des ions H_3O^+ . L'énoncé nous indique que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable c'est-à-dire que l'eau se dissocie peu par rapport à l'acide propanoïque et donc $\epsilon \ll x_{eq}$.

En appliquant la loi d'action des masses à la réaction ci-dessus, on obtient :

$$K_a = \frac{x_{eq}^2}{(C - x_{eq}) \cdot \epsilon}$$

On suppose la réaction peu avancée : $C \gg x_{eq}$

L'événement vérifie donc $x_{eq} \approx \sqrt{C \cdot \epsilon \cdot K_a}$ (a)

Le taux de dissociation est par définition la quantité de matière du composé qui s'est transformé rapportée à sa quantité de matière initiale : $\beta = \frac{x_{eq}}{C}$

On en déduit : $\beta = \sqrt{K_a \frac{\epsilon}{C}}$

2. Le pH de la solution est directement relié à x_{eq} car $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx x_{eq}$, soit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pC} + \text{pK}_a)$ d'après (a)

A.N: $\text{pH} = 3,44$

On a bien $x_{eq} \approx 10^{-3,4} \text{ mol/l} \ll C$

← 1/1
Ce raisonnement est celui que vous devez construire lors d'un oral. À l'écrit il est "juste suffisant" de définir " x_{eq} ". Les formules qui suivent peuvent être considérées fausses si " x_{eq} " n'est pas défini.

← 1/1

← 1/1

← 1/1

← 1/1

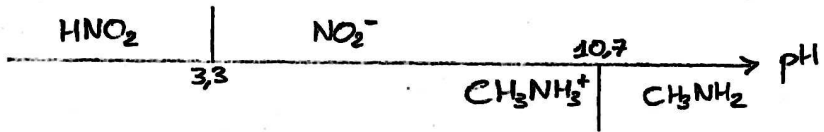
← 1/1

← 1/1

← Pensez à vérifier l'hypothèse de travail du 1/

II - Diagramme de prédominance

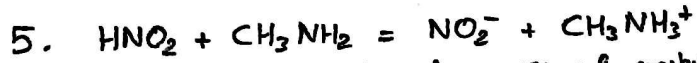
3.



compte pour si "pKa"
noté sur l'axe
/1 valeurs, frontières
/1 espèces dans le
bon ordre

4. D'après le diagramme de prédominance, HNO_2 et CH_3NH_2 ont des domaines de prédominance disjoints, le premier pour $\text{pH} < 3,3$ et le deuxième pour $\text{pH} > 10,7$, ces espèces ne peuvent pas prédominer simultanément

← /1



← /1

6. D'après la loi d'action des masses ; la constante d'équilibre K de cette réaction vérifie :

← définition, les équations suivantes peuvent être complètes sans elle.

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{NH}_2]_{\text{eq}}}$$

$$= \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} C^0} \times \frac{C^0 \times [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{NH}_2]_{\text{eq}}}$$

$$= K_{a1} \times \frac{1}{K_{a2}}$$

← présence de "eq", peut être complète sans.

Soit $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

← /1

7. A.N: $\text{p}K = -7,4$, la réaction est quasi-totale. Les réactifs sont entièrement consommés; ces ions sont en proportion stoechiométriques: L'avancement molaire de la réaction ξ_{eq} vérifie :

← /1 à faire avant pour estimer l'avancement.

$$\xi_{\text{eq}} = C_1 V_1$$

Ainsi: $[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_{\text{eq}} = C_1 V_1$
et $[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{NH}_2]_{\text{eq}} = \frac{C_1 V_1}{\sqrt{K}}$

← /1 formule avec tableau d'avancement

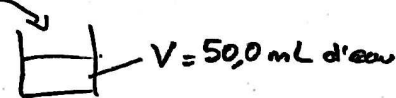
~~~~~  
Avec pu être demandé

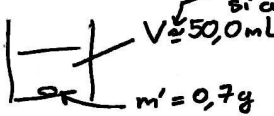
A.N:  $\xi_{\text{eq}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  avancement molaire  
 $\frac{\xi_{\text{eq}}}{V_1 + V_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  avancement volumique

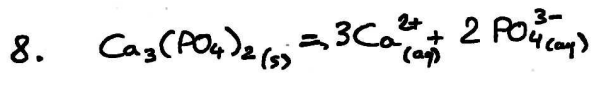
← ou /1

### III - Dissolution du phosphate de calcium

Brouillon :

État initial :  $m = 8,0g = Ca_3(PO_4)_2$    $V = 50,0 mL$  d'eau

État final :   $V = 50,0 mL$  eau + ions  
 $m' = 0,7g$   
 volume du solide négligé si aucune indication.



9.

|    |                              |                  |                  |
|----|------------------------------|------------------|------------------|
| EI | $\frac{m}{M}$                | 0                | 0                |
| EF | $\frac{m}{M} - \frac{m'}{M}$ | $3 \frac{m'}{M}$ | $2 \frac{m'}{M}$ |

$\frac{m'}{M} = \frac{m - m'}{M}$

avec  $M = 310g/mol$

1/1  
 Ca donne  $Ca^{2+}$  dans l'eau est à connaître ou à retrouver avec le nombre d'oxydation qui ne change pas lors d'une dissolution.

← 1/1  
 ← 1/1

Si il reste du solide à l'état final, la solution est saturée et l'état d'équilibre atteint: la loi d'action des masses

S'applique :

$$K_s = \left(\frac{3 \frac{m'}{M}}{V}\right)^3 \times \left(\frac{2 \frac{m'}{M}}{V}\right)^2 \times \frac{1}{C^{0,5}}$$

Ainsi:  $K_s = \frac{108 \times \frac{m'^5}{M^5}}{V^5 C^{0,5}}$

A.N:  $\frac{m'}{V} = 0,5 mol/L$  et  $K_s = 3,5$

← 1/1  
 ou  
 ← 1/1 (ordre de grandeur)

# IV Dosage du vinaigre

Brouillon: a) Dilution



b) Prélèvement pour titrage  
 $V_2 = 10$  mL



c) Dosage



$c_1 ? \rightarrow$  à définir

10. On note  $c_1$  la concentration du vinaigre de la solution diluée de volume  $V$ .

← Ne pas définir peut vous faire perdre des points.

10.  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$   
est l'équation de la réaction de titrage.

← 1/1

11.  $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HO}^-]}$

← 1/1

⚠ si présence de  $[\text{H}_2\text{O}]$  dans une ligne de calcul.

à l'équilibre, la loi d'action des masses s'applique :

$Q_{r,eq} = K$  la constante d'équilibre de la réaction, vérifiant :

← 1/1

$$K = \frac{K_a}{K_e}$$

A.N:  $K = 10^{9,2}$  réaction quasi-totale

← 1/1

10 exposant un chiffre à virgule autorisé sans calculatrice.

Cette valeur est indépendante de la composition initiale du système, elle ne dépend que de la température

← 1/1

12. Le volume équivalent est entre 12,5 mL et 13 mL pour un pH de 8 environ.

← 1/1

À l'équivalence,  $c_1 V_1 = c_2 V_2$  (les réactifs sont en proportion stœchiométriques) avec  $V_2$  le volume équivalent de soude versé. On en déduit:  $c_1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

← 1/1

La solution titrée étant 10 fois moins concentrée que le vinaigre, la concentration  $c_2 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

← 1/1

13. Vers la mi-équivalence, la quantité d'acide éthanoïque introduite est de  $c_1 V_1 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  et celle d'ion hydroxyde est de  $\frac{c_2 V_2}{2} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

← 1/1

14. La réaction étant quasi-totale:  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   
 $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

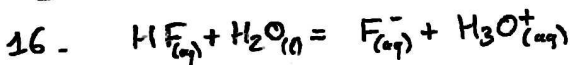
On en déduit:  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = \text{pK}_a = 4,8$

← 1/1

15. La valeur du pH lo pour  $V_2 = 6,5 \text{ mL}$  est en très bon accord avec la valeur théorique de 4,8. Le pH est légèrement inférieur à cette valeur, certainement dû à la réaction d'autoionisation de l'eau.

← 1/1

# V - Influence de la dilution



17.

|     |                |         |          |          |
|-----|----------------|---------|----------|----------|
| E-I | $c_1$          | solvant | /        | néglige  |
| E-F | $c_1 - x_{eq}$ |         | $x_{eq}$ | $x_{eq}$ |

Supposons  $x_{eq} \ll c_1$  : on a alors  $K_a = \frac{x_{eq}^2}{c_1 c^0}$

soit  $x_{eq} = \sqrt{c_1 c^0 K_a}$

A.N:  $x_{eq} = 10^{-2,1}$  mol/l inférieur à  $c_1$

On a donc  $\text{pH} \approx 2,1$

18. L'hypothèse  $x_{eq} \ll c_1$  ne tient plus, il faut résoudre une équation du second degré :

$$K_a = \frac{x_{eq}^2}{\left(\frac{c_1 - x_{eq}}{2}\right) c^0} \rightarrow x_{eq}^2 + K_a c^0 x_{eq} - \frac{c_1 c^0 K_a}{2} = 0$$

On garde la solution positive:  $x_{eq} = \frac{-K_a c^0 + \sqrt{(K_a c^0)^2 + 4 \frac{c_1 c^0 K_a}{2}}}{2}$

A.N: Difficile sans calculatrice!

19.  $x_{eq}$  augmente quand  $c_1$  diminue : la dilution semble à rendre l'acide fort car la réaction semble plus avancée. C'est la loi de dilution d'Ostwald

← 1/1

← 1/1 tableau d'avancement ou équivalent.

← 1/1 hypothèse

← 1/1 formule

← Pensez à vérifier l'hypothèse de haut

← 1/1

← 1/1

← +1 si calcul correct  
pH = 2,3 ou  
si le pH est plus élevé si l'acide est dilué

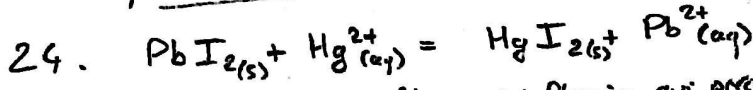
## VII Propriétés des ions iodures

23. Il y a une précipitation compétitive entre  $PbI_2$  et  $HgI_2$ , celle qui l'emporte semble être  $HgI_2$ .  
La constante de solubilité de  $HgI_2$  est donc plus faible que celle de  $PbI_2$  (pKs plus élevée par contre).

← 1/1

← 1/1

← 1/1



25. Courbe (2) →  $Hg^{2+}$  : c'est l'espèce qui précipite avec la moins de  $I^-$  disponible (pI élevée).  
Courbe (1) →  $Pb^{2+}$

← 1/1

26. Les points anguleux correspondent à l'apparition d'un précipité.  
A →  $PbI_2$  et B →  $HgI_2$

27. Par lecture graphique,  $pI_A = 3,5$  et  $pI_B = 13,5$

← 1/1

Notons  $K_{SA}$  le produit de solubilité de  $PbI_2$  →  $Pb^{2+} + 2I^-$   
 $K_{SB}$  " " " "  $HgI_2$  →  $Hg^{2+} + 2I^-$

← Notations à introduire

D'après les loi d'action des masses et à l'apparition du précipité :  $[Pb^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol/L}$  et  $[Hg^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol/L}$

← 1/1

$$pK_{SA} = -\log\left(\frac{[Pb^{2+}]}{C^0}\right) + 2pI_A \quad pK_{SB} = -\log\left(\frac{[Hg^{2+}]}{C^0}\right) + 2pI_B$$

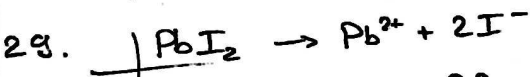
← 1/1

← 1/1

A.N:  $pK_{SA} = 8$  et  $pK_{SB} = 28$

← 1/1

28. Quantité de solide dissout par litre de solution.



|       |                                                                                |       |        |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
| Final | exista                                                                         | $S_m$ | $2S_m$ |
| avec  | $K_{SA} = \left(\frac{S_m}{C^0}\right) \times \left(\frac{2S_m}{C^0}\right)^2$ |       |        |

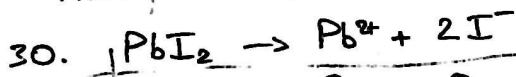
ou  $S_m = \left(\frac{K_{SA}}{4}\right)^{1/3} \times C^0$

$S_m$  : solubilité molaire volumique

← 1/1

A.N:  $S_m = (2,5 \cdot 10^{-9})^{1/3} \approx (3,3 \cdot 10^{-3 \times 2})^{1/3} \approx 10^{-3} \text{ mol/L}$

← 1/1



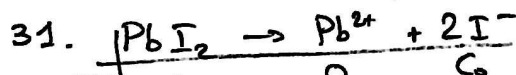
|    |   |             |        |
|----|---|-------------|--------|
| EI | / | $C_0$       | 0      |
| EF | / | $C_0 + S_m$ | $2S_m$ |

En supposant  $C_0 \gg S_m$  :  $K_{SA} \approx \left(\frac{C_0}{C^0}\right) \times \left(\frac{2S_m}{C^0}\right)^2$  ou  $S_m = \sqrt{\frac{K_{SA} C^0}{C_0}}$

← 1/1

← 1/1

A.N:  $S_m \approx 10^{-3} \text{ mol/L} \ll C_0$



|    |   |       |              |
|----|---|-------|--------------|
| EI | / | 0     | $C_0$        |
| EF | / | $S_m$ | $2S_m + C_0$ |

En supposant  $C_0 \gg 2S_m$  :  $K_{SA} \approx \left(\frac{S_m}{C^0}\right) \times \left(\frac{C_0}{C^0}\right)^2$  ou  $S_m = \frac{K_{SA} C^0}{C_0^2}$

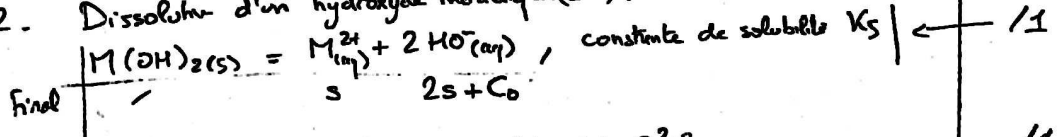
← 1/1

← 1/1

A.N:  $S_m \approx 10^{-4} \text{ mol/L} \ll C_0$

VIII - Influence du pH sur la dissolution d'un précipité.

32. Dissolution d'un hydroxyde métallique(II):



En supposant  $C_0 \gg 2s$ ,  $K_s \approx \frac{s \cdot C_0^2}{C_0^3}$  | ← 1/1 hypothèse pH élevé ou faible

avec  $C_0 = [HO^-]_{eq} = \frac{K_e \cdot C_0^2}{[H_3O^+]_{eq}}$

soit  $s \approx \frac{K_s [H_3O^+]_{eq}^2}{K_e^2}$  ou bien  $ps = pK_s + 2pH - 2pK_e$  | ← 1/1

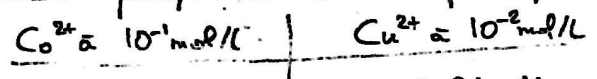
En supposant  $C_0 \ll 2s$ ,  $s \approx \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} C_0$  | ← indépendant du pH dans cette zone (cf courbe)

33. pour des pH élevés la solubilité diminue avec le pH:

$ps_1 = pK_{s1} + 2pH - 2pK_e$  et  $ps_2 = pK_{s2} + 2pH - 2pK_e$  | ← 1/1

34. Nous cherchons une zone où  $\frac{[Cu^{2+}]}{[Co^{2+}]} < 10^{-3}$

L'apparition du précipité de cuivre se passe pour: | ← 1/1



|                                                |                       |
|------------------------------------------------|-----------------------|
| $pH = \frac{ps}{2} - \frac{pK_{s2}}{2} + pK_e$ | $pH = 9,5 - 9,4 + 14$ |
| $= 1 - 7,4 + 14$                               | $= 5,1$               |
| $= 7,6$                                        |                       |

Pour un pH de 7, le cobalt ne précipite pas alors que le cuivre a un  $ps = 18,8 + 2(7,1 - 14) = 5$  soit  $[Cu^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol/l}$ , 10000 fois moins concentré qu'à l'état initial. On a bien fait précipiter plus de 99,9% du cuivre sans faire précipiter de cobalt. | ← 1/1