

## Exercice 2

1.

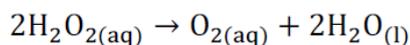
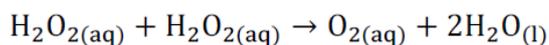
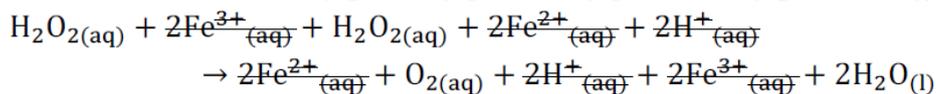
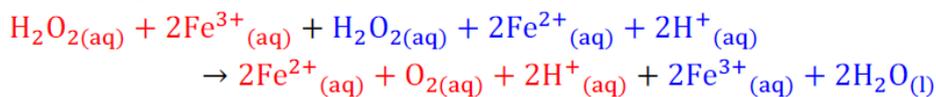
étape 1



étape 2



Equation globale : étape 1+ étape 2



Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une transformation, sans figurer dans l'équation de la réaction.

L'ion fer  $\text{Fe}^{3+}$  est un réactif de l'étape 1 et un produit de l'étape 2 : il ne figure pas dans le bilan de la réaction.

De plus, l'ion fer  $\text{Fe}^{3+}$  permet d'accélérer la réaction.

L'ion fer  $\text{Fe}^{3+}$  est donc un catalyseur

2.

Les sept erlenmeyers contiennent de l'eau distillée glacée :

- L'eau distillée permet de diluer le prélèvement et ainsi diminuer la concentration et donc la vitesse de réaction.
- Le fait que l'eau soit glacée permet de diminuer la température et donc la vitesse de réaction.

Ces deux facteurs cinétiques sont mis en œuvre pour stopper la réaction de dismutation le temps du dosage.

3.

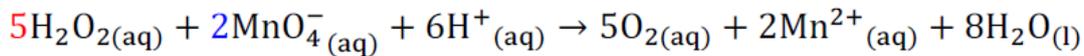
La seule espèce chimique colorée est l'ion permanganate.

Avant l'équivalence, le permanganate est le réactif limitant. La solution reste incolore.

Après l'équivalence, le permanganate est le réactif en excès. La solution devient rose-violet.

A l'équivalence on observe un changement de couleur de l'incolore au rose-violet.

4.



A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométrique :

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^i}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{eq}}}{2}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \times V_R}{5} = \frac{C_p \times V_E}{2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5 \times C_p \times V_E}{2 \times V_R}$$

5.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5 \times C_p \times V_E}{2 \times V_R}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 11,4 \times 10^{-3}}{2 \times 10,0 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,70 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 57,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 57,0 \text{ mmol. L}^{-1}$$

6.

$$v_d = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1 :  $v_d = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]$

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

7.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(t)} = B \times e^{-k \times t}$$

A instant initial :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(t=0)} = B \times e^{-k \times 0}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(t=0)} = B \times 1$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(t=0)} = B$$

B est la concentration en peroxyde d'hydrogène initiale.

8.

Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1, on obtient la relation (2) suivante :

$$\ln \left[ \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^0} \right] = \ln \left[ \frac{B}{c^0} \right] - kt$$

$\ln([\text{R}]_{(t)})$  est une fonction affine décroissante (le coefficient directeur est négatif).

Expérimentalement, on obtient une droite qui ne passe pas par l'origine : c'est une fonction affine du type  $\ln \left[ \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^0} \right] = at + b$ , avec a le coefficient directeur.

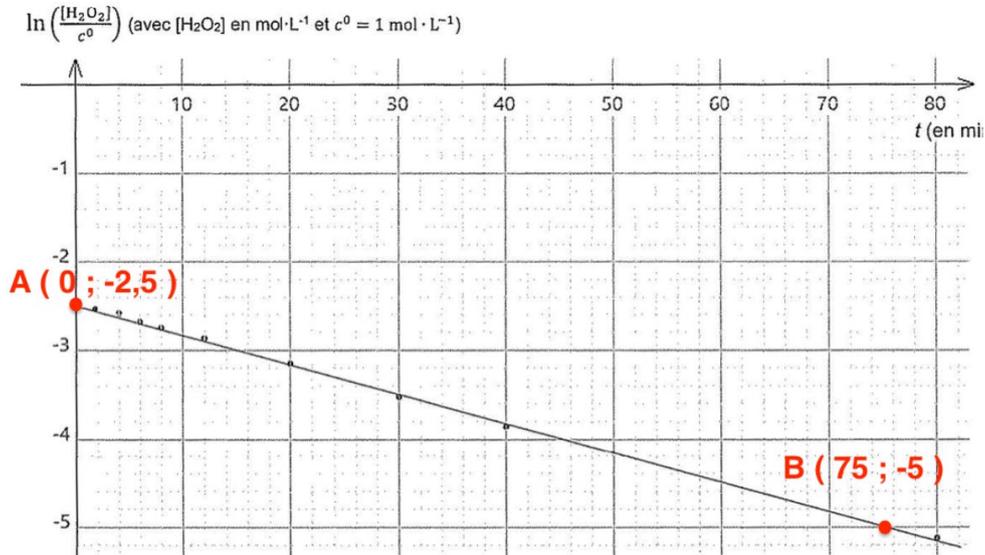


Figure 2 - Évolution temporelle de  $\ln \left[ \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^0} \right]$  avec  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'hypothèse selon laquelle la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1 est bien valide.

« a » est le coefficient directeur de la droite :

$$a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$$

$$a = \frac{-5 - (-2,5)}{75 - 0} = -3,3 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$$

$$k = -a$$

$$k = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$$

9.

$t_{1/2}$  est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale :  
 $x(t_{1/2}) = x_f/2$ .

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(t=t_{1/2})} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_i}{2}$$

Dans les conditions de l'expérience :

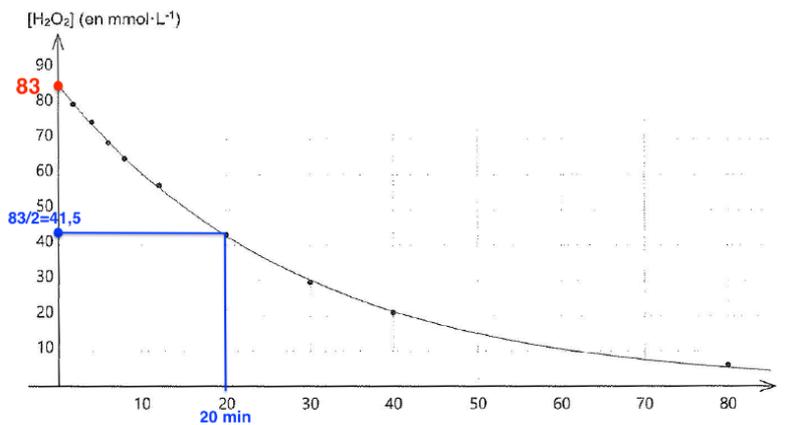


Figure 1 - Evolution temporelle de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(t=t_{1/2})} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_i}{2} = \frac{83}{2} = 41,5 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Par lecture graphique :  $t_{1/2} = 20 \text{ min.}$

10.

$$k \times t_{1/2} = \ln(2)$$

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Or d'après l'énoncé, pour une réaction qui suit une cinétique d'ordre 1,  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale. Ainsi,  $k$  qui ne dépend que de  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ .

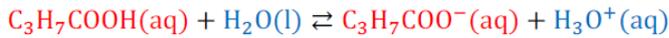
Ainsi, si  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  diminue,  $k$  reste inchangé.

## EXERCICE 2

### L'acide butanoïque

Étude de l'influence de la concentration en acide butanoïque sur le quotient de réaction.

Q1.

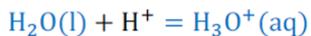


$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{aq})$  se transforme en  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-(\text{aq})$  en perdant un proton  $\text{H}^+$  selon la demi équation :



Le couple acide/base correspondant est :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{aq})/\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-(\text{aq})$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  se transforme en  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  en gagnant un proton  $\text{H}^+$  selon la demi équation :



Le couple acide/base correspondant est :  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Q2.

		$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
	Avancement	Quantités de matière			
État initial	$x = 0$	$n_i$	excès	0	0
État intermédiaire	$x$	$n_i - x$	excès	$x$	$x$
État final si réaction totale	$x = x_{\text{max}}$	$n_i - x_{\text{max}}$	excès	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$
État final observé	$x = x_f$	$n_i - x_f$	excès	$x_f$	$x_f$

Q3.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_f}{V}$$

Or d'après le tableau d'avancement :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-)_f}{V}$$

Or d'après le tableau d'avancement :

$$n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-)_f = x_f$$

$$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

Ainsi :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$$

**Q4.**

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-} [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]$$

Ainsi :

$$\sigma_f = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-} [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$$

**Q5.**

$$\sigma_f = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-} [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$$

Or (voir Q3.)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$$

Ainsi :

$$\sigma_f = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-} [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \sigma_f$$

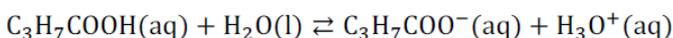
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma_f}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-})}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{14,70}{35,0 + 3,58}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 0,381 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi :

$$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f = 0,381 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Q6.**

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_f \times C^0}$$

Pour le mélange 1 :

$$Q_{r,f} = \frac{0,381 \times 10^{-3} \times 0,381 \times 10^{-3}}{9,619 \times 10^{-3} \times 1}$$

$$Q_{r,f} = 1,51 \times 10^{-5}$$

On remarque que la valeur de  $Q_{r,f}$  est identique pour tous les mélanges.

Mélange	1	2	3
$[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,381	0,267	0,115
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,381	0,267	0,115
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_f$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	9,619	4,73	0,885
$Q_{r,f}$	?	$1,51 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$

Calcul du taux d'avancement de la réaction mettant en jeu la transformation de l'acide butanoïque avec l'eau dans le cas général.

**Q7.**

$$K_a = Q_{r,f} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_f \times C^0}$$

		$C_3H_7COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_3H_7COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
	Avancement	Quantités de matière			
État initial	$x = 0$	$n_i$	excès	0	0
État intermédiaire	$x$	$n_i - x$	excès	$x$	$x$
État final si réaction totale	$x = x_{max}$	$n_i - x_{max}$	excès	$x_{max}$	$x_{max}$
État final observé	$x = x_f$	$n_i - x_f$	excès	$x_f$	$x_f$

$$[H_3O^+]_f = \frac{n(H_3O^+)_f}{V}$$

Or d'après le tableau d'avancement :

$$n(H_3O^+)_f = x_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[C_3H_7COO^-]_f = \frac{n(C_3H_7COO^-)_f}{V}$$

Or d'après le tableau d'avancement :

$$n(C_3H_7COO^-)_f = x_f$$

$$[C_3H_7COO^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[C_3H_7COOH]_f = \frac{n(C_3H_7COOH)_f}{V}$$

Or d'après le tableau d'avancement :

$$n(C_3H_7COOH)_f = n_i - x_f$$

$$[C_3H_7COOH]_f = \frac{n_i - x_f}{V}$$

Ainsi :

$$K_a = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{n_i - x_f}{V} \times C^0}$$

$$K_a = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_i}{V} - \frac{x_f}{V}\right) \times C^0}$$

Or

$$\frac{n_i}{V} = C$$

Ainsi :

$$K_a = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(C - \frac{x_f}{V}\right) \times C^0}$$

**Q8.**

D'où

$$K_a = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(C - \frac{x_f}{V}\right) \times C^0}$$

On remplace par les valeurs numériques :

- $K_A = 10^{-pK_a} = 10^{-4,82} = 1,51 \times 10^{-5}$
- $C^0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$
- $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$
- $V = 1,00 \text{ L}$

$$1,51 \times 10^{-5} = \frac{\left(\frac{x_f}{1,00}\right)^2}{\left(1,0 \times 10^{-3} - \frac{x_f}{1,00}\right) \times 1}$$

$$1,51 \times 10^{-5} = \frac{(x_f)^2}{(1,0 \times 10^{-3} - x_f)}$$

$$1,51 \times 10^{-5} \times (1,0 \times 10^{-3} - x_f) = x_f^2$$

$$1,51 \times 10^{-5} \times 1,0 \times 10^{-3} - 1,51 \times 10^{-5} \times x_f = x_f^2$$

$$-x_f^2 - 1,51 \times 10^{-5} \times x_f + 1,51 \times 10^{-8} = 0$$

C'est une équation du second degré :

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$\Delta = (-1,51 \times 10^{-5})^2 - 4 \times -1 \times 1,51 \times 10^{-8}$$

$$\Delta = 6,06 \times 10^{-8}$$

$$x_{f1} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$x_{f1} = \frac{-(-1,51 \times 10^{-5}) + \sqrt{6,06 \times 10^{-8}}}{2 \times -1}$$

$$x_{f1} = -1,31 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x_{f2} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$x_{f2} = \frac{-(-1,51 \times 10^{-5}) - \sqrt{6,06 \times 10^{-8}}}{2 \times -1}$$

$$x_{f2} = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On ne garde pas la valeur négative.

$$x_f = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Trouvons  $x_{\max}$  :

$$n_i - x_{\max} = 0$$

$$-x_{\max} = -n_i$$

$$x_{\max} = n_i$$

$$x_{\max} = C \times V$$

$$x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \times 1,00$$

$$x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Calculons le taux d'avancement de la réaction de l'acide butanoïque avec l'eau :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$$\tau = \frac{1,16 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-3}}$$

$$\tau = 0,12$$

$$\tau = 12\%$$

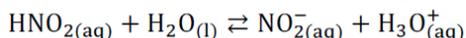
## Exercice III – pH d'un mélange

### I – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

1.

a)

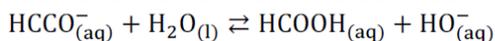
Réaction entre l'acide nitreux et l'eau :



$$K_1 = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}}$$

b)

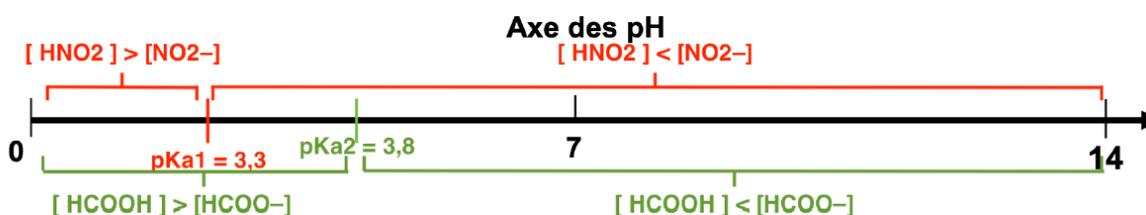
Réaction entre l'ion méthanoate et l'eau :



$$K_2 = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCCO}^-]_{\text{eq}}}$$

2.

a)



b)

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ , a pour valeur  $\text{pH}_1 = 2,0$

$\text{pH}_1 < \text{pKa}_1$  :  $\text{HCOOH}$  est prédominant.

Le pH d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium ( $\text{HCCO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ) a pour valeur  $\text{pH}_2 = 8,7$ .

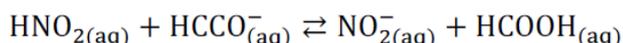
$\text{pH}_2 > \text{pKa}_2$  :  $\text{NO}_2^-$  est prédominant.

### II – ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1.

a)

Réaction entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate :



b)

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{NO}_2^-]_i \times [\text{HCOOH}]_i}{[\text{HNO}_2]_i \times [\text{HCCO}^-]_i}$$

Or à l'instant initial la concentration des produits est nulle :  $[\text{NO}_2^-]_i = [\text{HCOOH}]_i = 0 \text{ mol. L}^{-1}$

$$Q_{r,i} = 0$$

c)

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{HCCO}^-]_{\text{eq}}}$$

Point méthode : Pour faire apparaître  $K_a$  il faut faire multiplier le numérateur et le dénominateur par

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  et  $c^0$ .

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{HCCO}^-]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \times \frac{c^0}{c^0}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times c^0} \times \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times c^0}{[\text{HCCO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

Or

$$K_{A1} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$\frac{1}{K_{A2}} = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times c^0}{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

Ainsi :

$$Q_{r,\text{eq}} = K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

Avec

- $K_{A1} = c^0 \times 10^{-\text{pKa1}}$

- $K_{A2} = c^0 \times 10^{-\text{pKa2}}$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{c^0 \times 10^{-\text{pKa1}}}{c^0 \times 10^{-\text{pKa2}}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{10^{-\text{pKa1}}}{10^{-\text{pKa2}}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{10^{-3,3}}{10^{-3,8}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = 3,2$$

**d)**

$Q_{r,i} < Q_{r,\text{eq}}$  : la réaction évolue dans le sens direct.

**2.**

**a)**

Équation	$\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HCCO}^-_{(\text{aq})} = \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$	$n(\text{HCCO}^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{NO}_2^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{HCOOH}_{(\text{aq})})$
État initial	$x = 0$	$n_1$	$n_2$	0	0
État intermédiaire	$x$	$n_1 - x$	$n_2 - x$	$x$	$x$
État d'équilibre	$x = x_{\text{eq}}$	$n_1 - x_{\text{eq}}$	$n_2 - x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

**b)**

$$[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{n_1 - x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{4,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{HCCO}^-)_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{n_2 - x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{8,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{NO}_2^-(\text{aq}))_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{HCOOH}(\text{aq}))_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

c)

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{8,3 \times 10^{-2} \times 8,3 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-2} \times 1,2 \times 10^{-1}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = 3,2$$

Nous obtenons la même valeur que celle de la question 1.c)

3.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} \times c^0}\right)$$

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right)$$

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right)$$

Avec le couple  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{aq})}^-$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log\left(\frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}}\right)$$

$$\text{pH} = 3,3 + \log\left(\frac{8,3 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-2}}\right)$$

$$\text{pH} = 4,0$$

Avec le couple  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCCO}_{(\text{aq})}^-$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}\right)$$

$$\text{pH} = 3,8 + \log\left(\frac{1,2 \times 10^{-1}}{8,3 \times 10^{-2}}\right)$$

$$\text{pH} = 4,0$$

Ainsi, la valeur du pH du mélange est proche de la valeur  $\text{pH}_3 = 4$ .

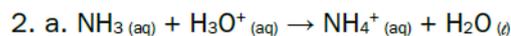
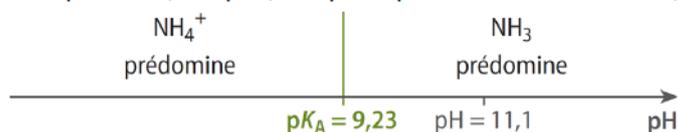
55 1. a.  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 8 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

et  $[HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}}$

$[HO^-]_{\text{éq}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Par conséquent,  $[HO^-]_{\text{éq}} > [H_3O^+]_{\text{éq}}$  et la solution est basique.

b.  $NH_3(aq)$  est la base conjuguée de  $NH_4^+(aq)$ . En effet,  $NH_3(aq) + H^+ = NH_4^+(aq)$  donc le couple est  $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$ .  
 c. À  $\text{pH} = 11,1 > \text{p}K_A$ , l'espèce prédominante est  $NH_3(aq)$ .



$$K = \frac{\left(\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times 1}{\left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1} = \frac{[NH_4^+]_{\text{éq}} \times c^0}{[NH_3]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_A}$$

$K = 10^{\text{p}K_A} = 1,6 \times 10^9$

Cette constante étant très grande, la réaction peut être considérée comme totale.

b.  $V_A = 6,0 \text{ mL} < V_{AE} = 10,4 \text{ mL}$  : avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant,  $H_3O^+(aq)$ .



Av.	Quantité de matière...	...de $NH_3(aq)$	...de $H_3O^+(aq)$	...de $NH_4^+(aq)$	...de $H_2O(l)$
0	...apportée à l'état initial	$cV_B$	$c_A V_A$	0	solvant
$x_f$	...présente à l'état final	$cV_B - x_f$	$c_A V_A - x_f$	$0 + x_f$	solvant
$x_{\text{max}}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV_B - x_{\text{max}}$	$c_A V_A - x_{\text{max}} = 0$	$0 + x_{\text{max}} = c_A V_A$	solvant

$[H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = \frac{c_A V_A - x_f}{V_A + V}$

Donc  $x_f = c_A V_A - c^0 10^{-\text{pH}} (V_A + V) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

et  $x_{\text{max}} = c_A V_A = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Par conséquent,  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1,0$  : la réaction est totale.

3. a. Grâce au simulateur, on retrouve  $V_{AE} = 18,7 \text{ mL}$ . Avant l'équivalence, le BBT est bleu, tandis qu'après l'équivalence, il est jaune : l'équivalence est repérée par le virage au vert du BBT.

b. Si on suppose que le choix d'indicateur était justifié, on peut dire que le pH à l'équivalence est compris entre 6,0 et 7,6. En effet, un indicateur est adapté à un titrage acido-basique si le pH à l'équivalence est inclus dans la zone de virage de l'indicateur.

c. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici à des quantités de matière égales puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux :

$cV_B = c_A V_{AE}$  donc  $c = \frac{c_A V_{AE}}{V_B} = 9,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$c_0 = 100c = 9,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

d. Si  $V$  est le volume de la solution commerciale :

$\rho_{\text{exp}} = \frac{c_0 V M}{\rho_0 V} = \frac{c_0 M}{\rho_0} = 17,4 \%$

e.  $\frac{|p_{\text{exp}} - p_{\text{réf}}|}{u(p)} = \frac{0,6}{0,5} = 1,2$

La valeur  $p_{\text{exp}}$  est conforme à la valeur de référence.