

## TD n°2

### Ex 01:

1. L'acide conjugué:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
2. La base conjuguée:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$
3. des réactions:
 
$$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$$

$$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$$

$$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$$
4.
 
$$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{S}$$

$$\text{PH}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{PH}_3$$

$$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HF}$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$$

$$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$$

Ex 02:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$

### Ex 03:

1. Les particules présentes =  
 Molécule:  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Ions:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et très peu de  $\text{OH}^-$ .  
 Il n'y a pas de molécule  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ni d'ion  $\text{HSO}_4^-$  dans une solution diluée.
2. Calcul du pOH:  $\text{pOH} = -\log C_{\text{OH}^-}$ ,  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$   
 $\text{pOH} = -\log(0,01) = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$
3. Calcul des  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $C_{\text{OH}^-}$ :  $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{\text{pH}} \Rightarrow C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2,8} = 0,00158 \text{ mol/L}$   
 $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$  et  $C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 2,8 = 11,2$ .  
 $C_{\text{OH}^-} = 10^{-11,2} = 6,31 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$ .

### A. Calcul du pH:

a. HBr 0,1 mol/L  $K_a = 10^9 \text{ mol/L}$

HBr est un acide fort, donc complètement dissocié:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_0 = 0,1 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\log(0,1) \Rightarrow \text{pH} = 1$$

b. KOH 0,1 mol/L  $K_b = 55,5 \text{ mol/L}$

KOH est une base forte, donc réaction complète

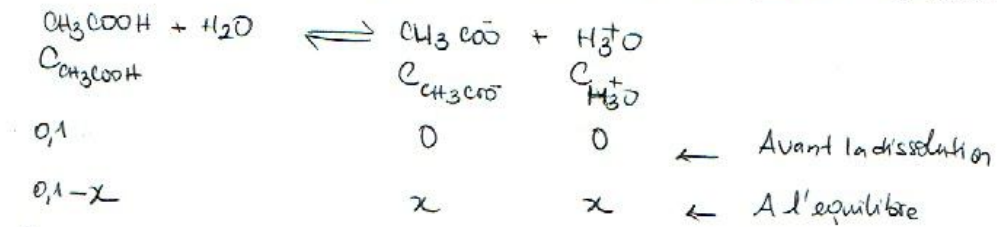
$$C_{\text{OH}^-} = C_0 = 0,1 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 1 \Rightarrow \text{pH} = 13$$

c.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,1 mol/L

est un acide faible ( $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$  mol/L), donc partiellement dissocié:

donc:  $C_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq C_0$

Il faut utiliser la méthode de calcul d'une solution d'acide faible dans l'eau:



On pose l'équation de la constante d'acidité  $K_a$ :  $K_a = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$

On remplace par les valeurs:  $1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x^2 + 1,78 \cdot 10^{-5} x - 1,78 \cdot 10^{-6} = 0$

Deux solutions:  $x_1 = 1,33 \cdot 10^{-3}$  et  $x_2 = -134 \cdot 10^{-3}$ .

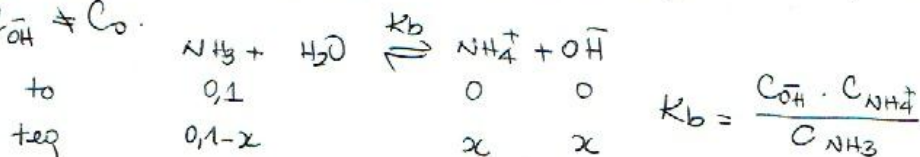
La valeur négative n'ayant aucune signification chimique, on trouve:

$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,33 \cdot 10^{-3}$  mol/L  $\Rightarrow$  pH = 2,88

d.  $\text{NH}_3$  0,1 mol/L

est une base faible ( $\text{NH}_4^+$ :  $K_a = 6,03 \cdot 10^{-10}$  mol/L), donc partiellement protonée:

donc  $C_{\text{OH}^-} \neq C_0$ .



On a  $K_a$  (de l'acide conjugué  $\text{NH}_4^+$ ), il faut donc calculer le  $K_b$  à l'aide de:

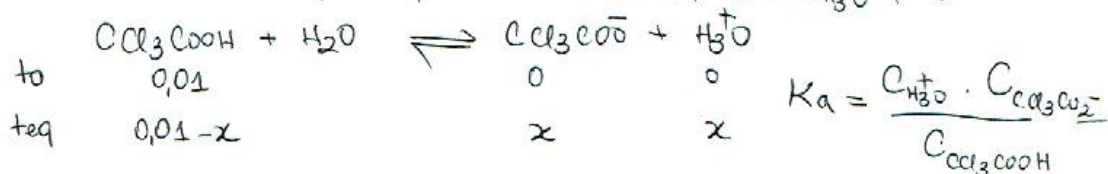
$K_a \cdot K_b = K_e \Rightarrow K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,03 \cdot 10^{-10}} \Rightarrow K_b = 1,66 \cdot 10^{-5}$  mol/L

$K_b = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x_1 = 1,28 \cdot 10^{-3} = C_{\text{OH}^-}$  mol/L.  $\Rightarrow$  pOH = 2,89  $\Rightarrow$  pH = 11,11

### Ex04

Calcul le pH d'une solution  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ :

$\text{CCl}_3\text{COOH}$  est un acide faible partiellement dissocié, donc  $C_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq C_0$ .



②

On remplace par les valeurs,  $2,3 \cdot 10^{-1} = \frac{x^2}{0,01-x} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 9,599 \cdot 10^{-3} \\ x_2 = -0,236 \end{cases}$   
 $C_{H_3O^+} = 9,599 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{donc } \text{pH} = 2,02$

### Ex05: Solutions Tampons

50 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 mole/L } pH de la solution:  
 50 ml  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  0,1 mol/L

Dans un 1<sup>er</sup> temps, on calcule les nouvelles concentrations de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et de l'acétate de Sodium  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  après dilution (volume final de 100 mL)

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C \cdot V = 1 \times 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n}{V} = \frac{0,05}{0,1} \Rightarrow C'_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{n}{V} = \frac{0,005}{0,1} \Rightarrow C'_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,05 \text{ mol/L}$$

Ensuite, nous calculons le pH avec l'équation des solutions Tampons, en utilisant la valeur du  $\text{pK}_a$  de l'ac. acétique " $\text{pK}_a = 4,75$ ".

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \Rightarrow \text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,05}{0,5} \Rightarrow \text{pH} = 3,75$$

### Ex06:

Il faut d'abord choisir l'acide. Pour avoir un  $\text{pH} = 3$ , il faut trouver un  $\text{pK}_a$  très proche ou idéalement égal à 3.

$\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 2,86$ ),  $\text{HF}$  ( $\text{pK}_a = 3,17$ ),  $\text{HNO}_2$  ( $\text{pK}_a = 3,34$ )

Des considérations de toxicité nous ferons renoncer à  $\text{HF}$ , trop dangereux pour cette manipulation.

Choisissons le  $\text{HNO}_2$ .  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{C_{\text{HNO}_2}}$   
 $3,0 = 3,34 + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{C_{\text{HNO}_2}}$  "nous nous trouvons avec une infinité de solutions"

→ Choisissons par commodité mathématique,  $C_{\text{HNO}_2} = 1 \text{ mol/L}$  on trouvera alors la concentration de la base conjuguée:  $3 = 3,34 + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{1}$   
 $\Rightarrow C_{\text{NO}_2^-} = 0,4571 \text{ mol/L}$



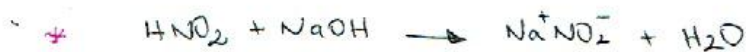
### Ex 07

\* Calcul du pH du mélange 1:



Mélange d'un acide fort  $\text{HNO}_3$  et d'une base forte  $\text{NaOH}$ ; on est en présence d'une neutralisation d'un acide fort par une base forte.

Le pH au point d'équivalence est neutre:  $\Rightarrow \text{pH} = 7$ .



Dosage d'un acide faible avec une base forte, on obtient un sel basique

(base faible):  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C_b)$

On a:  $[\text{NaNO}_2] = [\text{NO}_2^-]$  car le sel est totalement dissocié dans l'eau  
 $[\text{NaNO}_2] = [\text{NO}_2^-] = C_b$ .

Calcul de  $C_b$ :



$$\text{à } t = 0 \quad n_A \quad n_B \quad 0$$

$$\text{à } t_f \quad 0 \quad 0 \quad n_{\text{sel}}$$

$$n_A = n_B = C \cdot V = 0,1 \times 100 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{à } t_f: n_{\text{sel}} = C \cdot V \text{ (Réaction totale)}$$

$$n_{\text{sel}} = C \cdot V = 0,1 \times 100 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{on a: } C_{\text{sel}} = C_b = \frac{n_{\text{sel}}}{V_T} = \frac{n_{\text{sel}}}{V_2 + V_3} = \frac{0,1 \times 100 \times 10^{-3}}{(100 + 100) \cdot 10^{-3}} = \frac{10}{200}$$

$$C_{\text{sel}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C_b) \Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(3,35 + \log 0,05)$$

$$\text{pH} = 8,02$$