

TD n°2

Ex 01:

1. L'acide conjugué: NH_4^+ , H_2SO_4 , HC_2O_4^-
2. La base conjuguée: NO_2^- , CH_2COO^- , H_2PO_4^- , 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: H_2O .
 - Ions: H_3O^+ , SO_4^{2-} et très peu de OH^- .
 Il n'y a pas de molécule H_2SO_4 ni d'ion HSO_4^- dans une solution diluée.

2. Calcul du pH: $\text{pOH} = -\log C_{\text{OH}^-}$, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$
 $\text{pOH} = -\log(0,01) = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$

3. Calcul des $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$, C_{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 $C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 2,8 = 11,2$
 $C_{\text{OH}^-} = 10^{-11,2} = 6,31 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$

4. 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

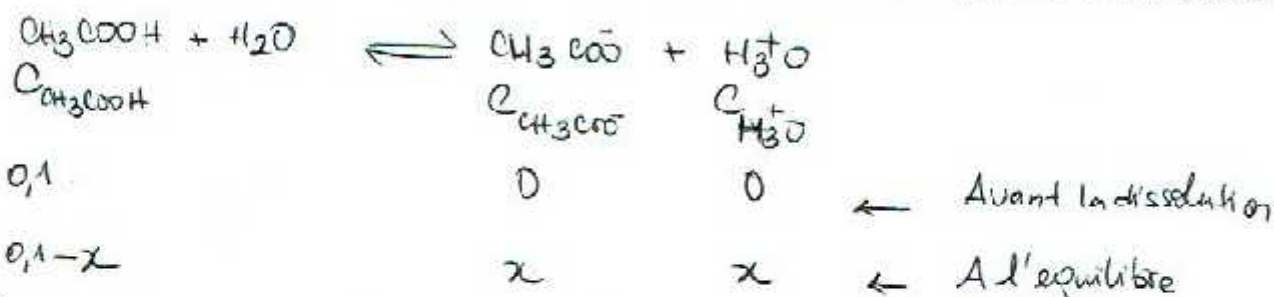
$$C_{\text{OH}^-} = C_0 = 0,1 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 1 \Rightarrow \text{pH} = 13$$

c. CH_3COOH , $0,1 \text{ mol/L}$

est un acide faible ($K_a = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$), 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 $x_2 = -134 \cdot 10^{-3}$.

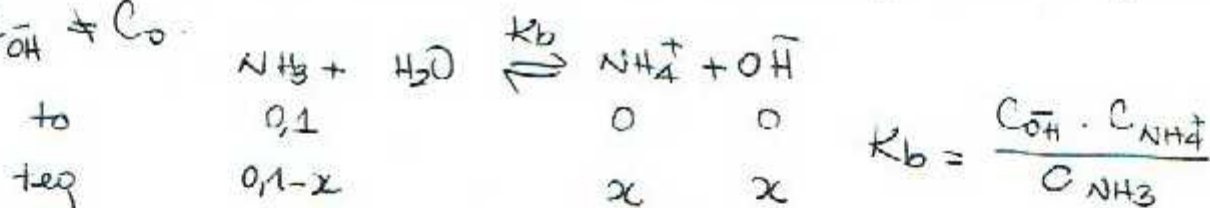
La valeur négative n'ayant aucune signification chimique, on trouve:

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

d. NH_3 $0,1 \text{ mol/L}$

est une base faible (NH_4^+ : $K_a = 6,03 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$), donc partiellement protonée:

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



On a K_a (de l'acide conjugué NH_4^+), il faut donc calculer le K_b à l'aide de:

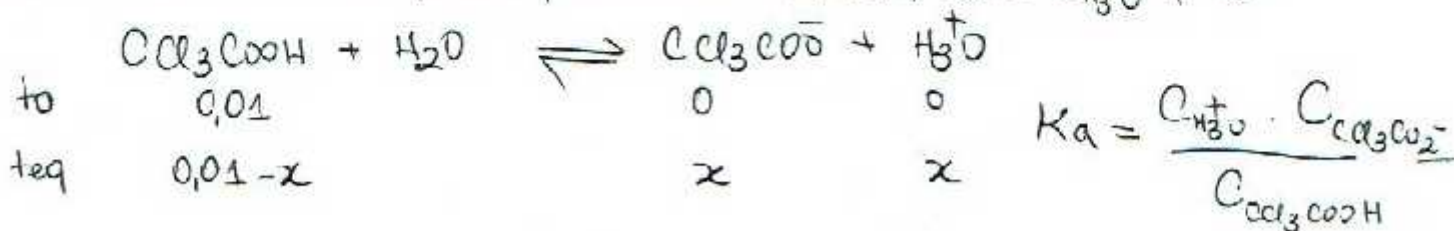
$$K_a \cdot K_b = K_e \Rightarrow K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,03 \cdot 10^{-10}} \Rightarrow K_b = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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

Ex04:

Calcul le pH d'une solution CCl_3COOH :

CCl_3COOH est un acide faible partiellement dissocié, donc $C_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq C_0$.



On remplace par les valeurs: $2,3 \cdot 10^1 = \frac{x^2}{0,01-x} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 9,599 \cdot 10^{-3} \\ x_2 = -0,936. \end{cases}$

$C_{H_3O^+} = 9,599 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{donc } \text{pH} = 2,02$

Ex05: Solutions Tampons

50 ml CH_3COOH 1 mole/L } pH de la solution:
 50 ml NaCH_3COO 0,1 mol/L

Dans un 1^{er} temps, on calcule les nouvelles concentrations de l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de l'acétate de sodium NaCH_3COO 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 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 pK_a très proche ou idéalement égal à 3.

ClCH_2COOH ($\text{pK}_a = 2,86$), HF ($\text{pK}_a = 3,17$), HNO_2 ($\text{pK}_a = 3,34$)

Des considérations de toxicité nous forment renoncer à HF , trop dangereux pour cette manipulation

Choisissons le 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 la concentration de la base conjuguée: $3 = 3,34 + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{1}$

$\Rightarrow C_{\text{NO}_2^-} = 0,4571 \text{ mol/L}$

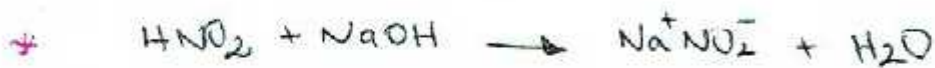
Ex 07

* Calcul du pH du mélange 1:



Mélange d'un acide fort HNO_3 et d'une base forte 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 :



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

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

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

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

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

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

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

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

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