

ELEMENTS de CORRECTION du TD chapitre T5
Chimie des solutions aqueuses – Equilibres acides-bases

Exercice 6

1) méthode des tangentes $\Rightarrow V_{eq} = 10 \text{ mL}$

à l'équivalence $n_{AH} = n_{HO^-}$

$$\Rightarrow C_a = \frac{C_0 V_{eq}}{V_0} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{Vinaigre} = 10 \cdot C_a = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$$

2) bilan : HA, H_2O

pH d'une solution d'acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a) = 2,9 \quad (\text{dans la courbe})$$

en accord avec la courbe.

vérif: $\text{pH} < 6,5$ et $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$

3) à la demi-équivalence :

$$n_{AH} = \frac{n_{AH_0}}{2} \quad \text{et} \quad n_{A^-} = \frac{n_{AH_0}}{2} = n_{AH}$$

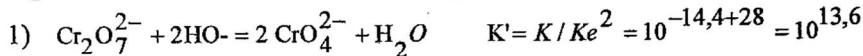
$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$$

4) bilan : A^-, H_2O solution de base faible. à la concentration $\frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{eq}} = \frac{C_0}{2} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}K_a + \log c) = 8,75$$

vérif: $\text{pH} > 7,5$ et $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$

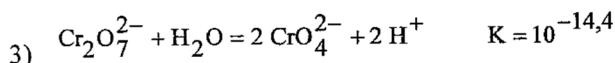
5) $\text{pH}_{\text{équiv}} = 8,75 \Rightarrow$ bleu de thymol

Exercice 7 Dosage d'une solution de dichromate de potassium

2) A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques : $n(\text{HO}^-)/2 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

En utilisant la méthode des tangentes, on trouve : $V_{eq} = 20,0 \text{ mL}$

D'où $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C V_{eq} / (2V_0) = 0,050 \text{ mol/L}$



C_0	0	0
$C_0 - x$	$2x$	$2x$

$$K = \frac{(2x)^2(2x)^2}{C_0 - x}$$

La constante d'équilibre étant très petite devant 1, on fait l'hypothèse que la réaction sera peu avancée et donc $x \ll C_0$

$$\text{Soit } K \cdot C_0 = 16 x^4$$

$$\text{d'où } x = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{d'où pH} = -\log(2x) = 3,9$$

4) A la demi-équivalence $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_0 / 2 = C_0 V_0 / 2$
 Donc $n(\text{CrO}_4^{2-}) = C_0 V_0$

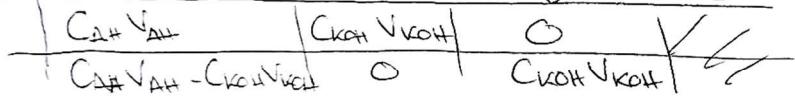
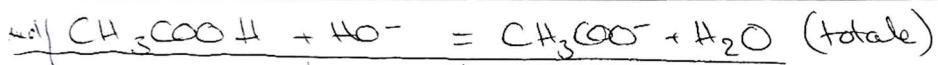
$$\text{Donc } K = \frac{(C_0 V_0 / 30)^2 h^2}{C_0 V_0 / (2 \cdot 30)}$$

$$\text{D'où } h = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{Donc pH} = 6,6.$$

Exercice 8

Mélange acide/base conjugués: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
 $\Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,5$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \text{ mol. L}^{-1}$
 $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$



$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] V_{\text{tot}} = C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{KOH}} = 200 \text{ mL}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] V_{\text{tot}} = (C_{\text{AH}} V_{\text{AH}} - \underbrace{C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}}_{[\text{CH}_3\text{COO}^-] V_{\text{tot}}})$$

$$\Rightarrow C_{\text{AH}} V_{\text{AH}} = C_{\text{tot}} V_{\text{tot}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{AH}} = 750 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{tot}} - V_{\text{AH}} - V_{\text{KOH}} = 4,05 \text{ L}$$

On mélange { eau de potasse
 { 750 mL d'acide éthanoïque
 { 4,05 L d'eau.

Exercice 9

i/a) $\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} \approx \frac{\Delta C_b}{\Delta \text{pH}}$ $\Delta \text{pH} = \frac{\Delta C_b}{\beta} = 9,1 \cdot 10^{-3}$

b) $\Delta \text{pH} = -9,1 \cdot 10^{-3}$

c) $\Delta \text{pH} = 0$ ($\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ indép de la dilution)

2/a) $\text{pH initial} = 13$
 $\text{pH final} = 14 + \log 0,105 = 13,02 \quad \} \Delta \text{pH} = 0,02$

b) $\text{pH}_i = 13 \quad \text{pH}_f = 14 + \log 0,095 = 12,98 \Rightarrow \Delta \text{pH} = -0,02$

c) $\text{pH}_i = 13 \quad \text{pH}_f = 14 + \log 0,01 = 12 \Rightarrow \Delta \text{pH} = 1$

c'est un pseudo-tampon

3/a) $\Delta \text{pH} = 0,02$ b) $\Delta \text{pH} = -0,02$ c) $\Delta \text{pH} = 1$

4/a) $\text{pH}_i = 7 \quad \text{pH}_f = 11,7 \quad \Delta \text{pH} = 4,7$

b) $\Delta \text{pH} = -4,7$

c) $\Delta \text{pH} = 0$!