

## VI..Etude sommaire des mélanges



*Johannes Broenstedt (1879 - 1947)*

<b>a. Lois de dilution</b>	....	<b>78</b>
<b>b. Mélanges d'acides</b>	....	<b>79</b>
<b>c. Mélange de bases</b>	....	<b>81</b>
<b>d. Mélanges d'acides et de bases</b>		<b>83</b>
<b>e. Titrages acido-basiques</b>	....	<b>91</b>
<b>f. Courbes de titration</b>	....	<b>92</b>
<b>g. Exercices</b>		<b>99</b>

# Etude sommaire des mélanges

## a) Lois de dilution

Les concentrations formelles des substances dans un mélange diffèrent en général des concentrations formelles dans les solutions qui ont servi à préparer ce mélange:

### 1) Dilution proprement dite

On ajoute de l'eau à la solution initiale.

*Exemple:*

Mélange de 2 l HCN 0,2 mol/l et 3 l NaCl 0,10 mol/l

Dans le mélange:

$$[\text{HCN}]_o = \frac{n_{\text{HCN},o}}{V} = \frac{2 \cdot 0,20}{2 + 3} = 0,080 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

La concentration formelle de la substance après dilution se calcule en divisant le nombre de moles de substance (supposée non dissociée) présents dans la solution initiale par le volume atteint après dilution:

$$[\text{Substance}]_{o, \text{ après dilution}} = \frac{[\text{Substance}]_{o, \text{ avant dilution}} \cdot V_{\text{avant dilution}}}{V_{\text{après dilution}}}$$

**Equation 41: Formule de dilution**

### 2) Dilution par mélange

Dans ce cas, on mélange la solution initiale avec une autre solution:

*Exemple :*

Mélange de 1 l HCN 0,20 mol/l et 2 l HCN 0,30 mol/l

Dans le mélange:

$$[\text{HCN}]_o = \frac{n_{\text{HCN},o}}{V} = \frac{1 \cdot 0,20 + 2 \cdot 0,30}{1 + 2} = 0,27 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

La concentration formelle de la substance après dilution se calcule en divisant le nombre de moles total provenant de toutes les solutions mélangées par le volume atteint après dilution:

$$[\text{Subst.}]_{\text{o, mé}} = \frac{[\text{Subst.}]_{\text{o, sol 1}} \cdot V_{\text{sol 1}} + [\text{Subst.}]_{\text{o, sol 2}} \cdot V_{\text{sol 2}} + \dots}{V_{\text{mé}}}$$

**Equation 40 : Formule du mélange**  
( sol 1, sol 2: première, deuxième solution initiale; mé: mélange )

Les formules de dilution restent valables pour les concentrations d'*espèces* chimiques quelconques, pourvu que ces espèces ne subissent pas de modification notable pendant la dilution. (Cette condition est loin d'être toujours réalisée: Nous savons en effet que le degré de dissociation ou d'hydrolyse des acides et bases faibles augmente avec la dilution!)

*Exemple:*

Mélange de 500 ml NaCl 0,1 M et 500 ml HCl 0,2 M.

Dans le mélange:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V} = \frac{0,5 \cdot 0,2}{1} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V} = \frac{0,5 \cdot 0,1 + 0,5 \cdot 0,2}{1} = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V} = \frac{0,5 \cdot 0,1}{1} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

## b) Mélanges d'acides

### 1) Acide fort 1 et acide fort 2

Le pH se calcule en sachant que les deux acides sont entièrement ionisés .

*Exemples:*

1) mélange de 500 ml HCl 0,10 M et 500 ml HClO<sub>4</sub> 0,20 M.

Dans la première solution::  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,500 \cdot 0,10 = 0,050 \text{ mol}$

Dans la deuxième solution::  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,500 \cdot 0,20 = 0,10 \text{ mol}$

Donc :  $\text{pH} = -\log \frac{0,050 + 0,10}{0,500 + 0,500} = 0,82$

2) mélange de 1,0 l HCl 0,15 molaire avec 0,50 l HBr 0,30 molaire:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mé}} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]_1 V_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 V_2)}{V_1 + V_2} = \frac{0,15 \cdot 1,0 + 0,30 \cdot 0,50}{1,0 + 0,50} = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{eq.41})$$

$\text{pH} = -\log 0,20 = 0,70$ ;

### 2) Acide fort 1 + acide faible 2

On calcule souvent le pH en négligeant l'acide faible.

Cette *approximation grossière* n'est justifiée que si l'apport d'ions hydronium par l'acide faible est négligeable par rapport à celui fourni par l'acide fort ( c.à.d. si l'acide fort est assez concentré et si l'acide faible possède une constante d'acidité et une concentration assez faibles), ce dont on peut se rendre compte en calculant les pH des deux acides dans la solution finale comme s'ils ne s'influençaient pas mutuellement.

*Exemples :*

1) mélange de 20 ml HCl 0,50 mol/l avec 60 ml CH<sub>3</sub>COOH 0,050 mol/l:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mé}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,50 \cdot 0,020}{0,020 + 0,060} = 0,13 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{eq.40})$$

$\text{pH} = -\log 0,125 = 0,90$

L'acide acétique seul fournirait:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{o,mé}}} = \sqrt{10^{-4,75} \cdot \frac{0,050 \cdot 0,060}{0,060 + 0,020}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

négligeable!

### 3) Acide faible 1 + acide faible 2

Nous admettons sans démonstration la formule suivante:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}[\text{HB}_1]_{\text{o, mé}} + K_{a2}[\text{HB}_2]_{\text{o, mé}}}$$

**Equation 42 : Mélange de deux acides faibles :  $[\text{HB}_1]_{\text{o, mé}}$  ,  $[\text{HB}_2]_{\text{o, mé}}$  sont les concentrations formelles dans le mélange**

*Exemple:*

mélange de 25 ml HCOOH 0,10 mol/l avec 50 ml CH<sub>3</sub>COOH 1,0 10<sup>-2</sup> mol/l:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mé.}} &= \sqrt{K_{a,\text{HCOOH}} \cdot [\text{HCOOH}]_{\text{o,mé}} + K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{o,mé}}} \\ &= \sqrt{10^{-3,75} \cdot \frac{0,10 \cdot 0,025}{0,025 + 0,050} + 10^{-4,75} \cdot \frac{0,010 \cdot 0,050}{0,025 + 0,050}} \\ &= 0,0025 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{eq.40}) \\ \text{pH} &= -\log 0,0025 = 2,60 \end{aligned}$$

## c) Mélanges de bases

### 1) Base forte 1 et base forte 2

Le pH se calcule en sachant que les deux bases sont entièrement hydrolysées.

*Exemple:*

mélange de 0,01 mol d'éthanolate de sodium de volume supposé négligeable avec 20 ml NaOH 0,10 mol/l:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]_{\text{mé.}} &= \frac{(n_{\text{OH}^-, 1} + [\text{OH}^-]_2 V_2)}{V_2} = \frac{0,010 + 0,10 \cdot 0,020}{0,020} = 0,60 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{eq.41}) \\ \text{pOH} &= -\log 0,60 = 0,22 \end{aligned}$$

### 2) Base forte 1 + base faible 2

Le pH se calcule en négligeant la base faible.

Cette *approximation grossière* n'est justifiée que si l'apport d'ions hydroxyde par la base faible est négligeable par rapport à celui fourni par la base forte ( c.à.d. si la base forte est assez concentrée et si la base faible possède une constante de basicité et une concentration assez faibles) , ce dont on peut se rendre compte en calculant les pH des deux bases dans la solution finale comme si elles ne s'influençaient pas mutuellement.

*Exemple:*

mélange 20 ml NaOH 0,25 mol/l avec 60 ml NH<sub>3</sub> 0,010 mol/l: cas 2)

$$[\text{OH}^-]_{\text{mél.}} = \frac{[\text{OH}^-]_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,25 \cdot 0,020}{0,020 + 0,060} = 0,063 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{eq.40})$$

$$\text{pOH} = -\log 0,063 = 1,2$$

(L'ammoniac seul fournirait:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{b,NH}_3} [\text{NH}_3]_{\text{o,mél}}} = \sqrt{10^{-4,80} \cdot \frac{0,010 \cdot 0,06}{0,060 + 0,020}} = 3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \text{ négligeable!})$$

### 3) Base faible 1 + base faible 2

Nous admettons sans démonstration la formule suivante:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{b1}} [\text{B}_1^-]_{\text{o,mél}} + K_{\text{b2}} [\text{B}_2^-]_{\text{o,mél}}}$$

**Equation 43 : Mélange de deux bases faibles : [B<sub>1</sub><sup>-</sup>]<sub>o,mél</sub> , [B<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>o,mél</sub> = concentrations formelles dans le mélange**

*Exemple:*

mélange 25 ml NH<sub>3</sub> 0,10 mol/l avec 50 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> 0,050 mol/l: cas 3)

$$[\text{OH}^-]_{\text{mél.}} = \sqrt{K_{\text{b,NH}_3} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{o,mél}} + K_{\text{b,C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_{\text{o,mél}}}$$

$$= \sqrt{10^{-4,80} \cdot \frac{0,10 \cdot 0,025}{0,025 + 0,050} + 10^{-3,33} \cdot \frac{0,050 \cdot 0,050}{0,025 + 0,050}}$$

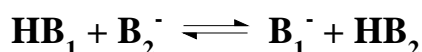
$$= 0,0040 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{eq.40})$$

$$\text{pOH} = -\log 0,0040 = 2,40$$

## d) Mélanges d'acides et de bases

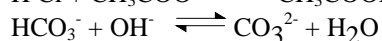
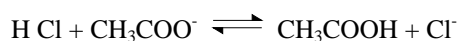
### d1) Cas général

D'après Brønstedt, la réaction de neutralisation entre un acide et une base consiste en l'échange d'un proton:



**Equation 44 : réaction acide-base selon Brønstedt  
neutralisation**

*Exemples ( voir chapitre II):*



Calculons la constante d'équilibre de l'équation 44 et exprimons-la en fonction de  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ :

$$K = \frac{[\text{HB}_2][\text{B}_1^-]}{[\text{HB}_1][\text{B}_2^-]} = \frac{[\text{HB}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}_2^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}_1^-]}{[\text{HB}_1]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{K_{a1} K_{b2}}{10^{-14}}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{14} K_{a1} K_{b2}$$

**Equation 45 : constante d'équilibre de la réaction entre un acide  $\text{HB}_1$  et une base  $\text{B}_1^-$**

Si la constante  $K$  est grande, le produit des concentrations des espèces finales ( $\text{HB}_2$  et  $\text{B}_1^-$ ) à l'équilibre est beaucoup plus grand que le produit des concentrations des espèces initiales ( $\text{HB}_1$  et  $\text{B}_2^-$ ). Alors on peut raisonnablement admettre que la réaction est complète. En choisissant des valeurs limites de  $K$  convenables et assez grandes, on peut trouver des critères simples pour détecter les neutralisations complètes:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Les réactions non complètes doivent subir un traitement plus rigoureux .

## 1) réaction entre acide faible et base faible.

La réaction peut certainement être considérée comme complète, si  $K > 1000$  (valeur librement choisie), c'est à dire si:

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 1000 \Leftrightarrow pK_{a2} - pK_{a1} > 3$$

**Equation 46 : Critère pour une réaction complète entre un acide  $HB_1$  et une base  $B_2^-$**

Dans le tableau des couples acide faible - base faible, les réactions complètes possibles se reconnaissent au fait que l'acide appartient à un couple situé plus haut (vers les  $pK_a$  plus faibles) et se trouve assez éloigné de la base pour que la différence de leurs  $pK_a$  dépasse 3.

couples acide faible - base faible	
pKa	
acide 1	↑ écart 3 ↓ base 2 minimum

## 2) réaction entre un acide fort et une base faible.

Un acide fort fournit en solution aqueuse intégralement l'acide  $H_3O^+$  de constante d'acidité 55,36. La réaction en question peut donc être considérée comme une réaction entre  $H_3O^+$  et la base faible. Elle sera complète, si  $K > 55360$  (valeur librement choisie, mais certainement assez grande pour que l'équilibre 45 soit complètement déplacé vers la droite), c'est à dire si:

$$\frac{K_{aH_3O^+}}{K_{a2}} > 55360 \Leftrightarrow \frac{55,36}{K_{a2}} > 55360 \Leftrightarrow K_{a2} < 10^{-3}$$

$$K_{a2} < 10^{-3} \Leftrightarrow pK_{a2} > 3$$

**Equation 47: Critère pour une réaction complète entre acide fort  $HB_1$  et base faible  $B_2^-$**

La réaction entre un acide fort et une base faible est complète si la constante d'acidité de l'acide correspondant à la base faible est plus petite que  $10^{-3}$ .

couples acide faible - base faible	
pKa	
<i>à partir de</i>	
<b>base 2</b>	3
↓	

### 3) réaction entre un acide faible $HB_1$ et une base forte $B_2^-$

Une base forte fournit en solution aqueuse intégralement la base  $OH^-$  de constante de basicité 55,36. La réaction en question peut donc être considérée comme une réaction entre  $OH^-$  et l'acide faible. Elle sera certainement complète, si  $K > 55360$  (valeur librement choisie, mais certainement assez grande pour que l'équilibre 45 soit complètement déplacé vers la droite), c.à.d. si:

$$\frac{K_{a1} K_{b,OH^-}}{10^{-14}} > 55360 \Leftrightarrow \frac{K_{a1} \cdot 55,36}{10^{-14}} > 55360 \Leftrightarrow K_{a1} > 10^{-11}$$

$$K_{a1} > 10^{-11} \Leftrightarrow pK_{a1} < 11$$

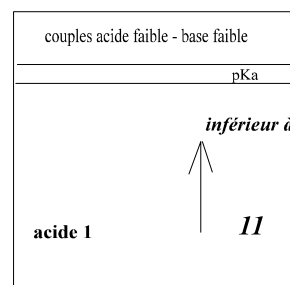
**Equation 48 : Critère pour une réaction complète entre acide faible  $HB_1$  et base forte  $B_2^-$**

La réaction entre un acide faible et une base forte est complète si la constante d'acidité de l'acide faible est supérieure à  $10^{-11}$

### 4) réaction entre un acide fort et une base forte

En solution aqueuse les acides forts fournissent intégralement l'acide fort  $H_3O^+$  ( $K_a = 55,36$ ) par dissociation acide, les bases fortes l'ion  $OH^-$  ( $K_b = 55,36$ ) par dissociation basique.

On a:  $K = 10^{14} K_a K_b = 55,36^2 \cdot 10^{14}$ , donc



**La réaction entre un acide fort et une base forte est complète**

*Exemples:* (voir tableau des couples acide faible - base faible en annexe)

acide benzoïque et ion hypochlorite:	$\Delta pK_a = 7,30 - 4,20 = 3,10 > 3$	réaction complète
acide chlorhydrique et ion fluorure:	$pK_a(HF/F^-) = 3,17 > 3$	réaction complète
ion ammonium et ion nitrite :	$\Delta pK_a = 3,30 - 9,20 = -5,90 \ll 3$	réaction nulle
ion ammonium et ion hydroxyde :	$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,20 < 11$	réaction complète
acide nitreux et ion formiate:	$\Delta pK_a = 3,75 - 3,30 = 0,45 < 3$	réaction incomplète
acide nitrique et ion hydroxyde:	Acide fort - base forte	réaction complète

## d2) Mélanges tampon

### 1) Définition d'un tampon.

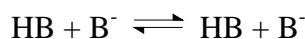
**Un tampon est le mélange d'un acide HB et de sa base correspondante B<sup>-</sup>**

*Exemples:*



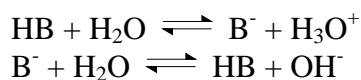
### 2) pH d'un tampon.

-L'équilibre trivial de la réaction entre acide et base



ne saurait évidemment pas modifier les concentrations initiales de HB et B<sup>-</sup>.

-Si le  $pK_a$  du couple HB/B<sup>-</sup> reste entre 3 et 11, les équilibres des réactions de dissociation acide de HB et basique de B<sup>-</sup>



sont fortement déplacés vers la gauche: Alors ils ne sauraient pas non plus modifier les concentrations de HB et B<sup>-</sup> de façon significative, *pourvu que les dilutions ne soient pas trop poussées dès le départ.*

Si toutes ces conditions sont bien remplies, les concentrations à l'équilibre du tampon restent donc égales aux concentrations initiales:

$$[\text{HB}] = [\text{HB}]_o \quad \text{et} \quad [\text{B}^-] = [\text{B}^-]_o$$

où l'indice  $_o$  désigne dans ce chapitre les concentrations initiales ou formelles *dans le mélange*.  
En introduisant dans l'équation 17,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} = K_a \frac{[\text{HB}]_o}{[\text{B}^-]_o} = K_a \frac{\frac{n_{\text{HB},o}}{V}}{\frac{n_{\text{B}^-,o}}{V}} = K_a \frac{n_{\text{HB},o}}{n_{\text{B}^-,o}}$$

nous trouvons ainsi les formules importantes pour le pH des mélanges tampons:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HB}]_0}{[\text{B}^-]_0} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}^-]_0}{[\text{HB}]_0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{n_{\text{HB},0}}{n_{\text{B}^-,0}} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{B}^-,0}}{n_{\text{HB},0}}$$

**Equation 48 : Mélange tampon**

**(  $3 < \text{p}K_a < 11$  , dilution "normale", n: nombre de moles )**

*Exemples:*

1) tampon: 1 mole  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et 1 mole  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  dans un volume de 3 litres :  $\text{pH} = 4,75 + \log 1/1 = 4,75$  (deuxième équation)

2) tampon réalisé par mélange de 100 ml d'une solution 0,1 molaire de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  avec 50 ml d'une solution 0,4 molaire de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{\frac{0,4 \cdot 0,05}{0,1 + 0,05}}{\frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1 + 0,05}} = 5,05 \text{ (première équation, concentrations formelles du mélange)}$$

### 3) Propriétés d'un tampon

*Effet de la dilution:*

En ajoutant de l'eau à un tampon, on ne modifie évidemment pas les nombres de moles initiaux de l'acide HB et de la base  $\text{B}^-$ . Le pH restera donc inchangé d'après la formule

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{B}^-,0}}{n_{\text{HB},0}}$$

**La dilution n'a pas d'influence sur le pH d'un tampon**

Effet de l'ajoute d'un acide ou d'une base:

Comparons l'effet de telles ajoutés sur l'eau pure d'une part, sur un tampon d'autre part:

Ajoute de 1 litre HCl 0,2 M à 1 litre d'eau	Ajoute de 1 litre HCl 0,2 M à 1 litre d'un tampon renfermant 1 mole $\text{CH}_3\text{COOH}$ et 1 mole $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . (pH initial = $4,75 + \log(1/1) = \mathbf{4,75}$ )
On a finalement 0,2 mole de $\text{H}_3\text{O}^+$ dans 2 litres de solution, donc un pH de $-\log(0,2/2) = \mathbf{1}$ .	On a ajouté 0,2 moles $\text{H}_3\text{O}^+$ . La réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$ étant complète, on aura finalement $1 - 0,2 = 0,8$ mole $\text{CH}_3\text{COO}^-$ de reste et $1 + 0,2 = 1,2$ mole $\text{CH}_3\text{COOH}$ , donc un pH égal à $4,75 + \log(0,8 / 1,2) = \mathbf{4,57}$ .
Ajoute de 1 litre NaOH 0,2 M à 1 litre d'eau	Ajoute de 1 litre NaOH 0,2 M à 1 litre d'un tampon renfermant 1 mole $\text{CH}_3\text{COOH}$ et 1 mole $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . (pH initial = $4,75 + \log(1/1) = \mathbf{4,75}$ )
On a finalement 0,2 mole de $\text{OH}^-$ dans 2 litres de solution, donc un pOH de $-\log(0,2/2) = 1$ . Le pH serait dans ce cas $14 - 1 = \mathbf{13}$ .	On a ajouté 0,2 moles NaOH. La réaction $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ étant complète, on aura finalement $1 - 0,2 = 0,8$ mole $\text{CH}_3\text{COOH}$ de reste et $1 + 0,2 = 1,2$ mole $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , donc pH égal à $4,75 + \log(1,2 / 0,8) = \mathbf{4,93}$

Par opposition à l'eau pure, un tampon ne change que très faiblement de pH sous l'effet de l'ajoute d'une quantité modérée de base ou d'acide fort.

**Un tampon amortit les variations de pH**

### d3) Ampholythes

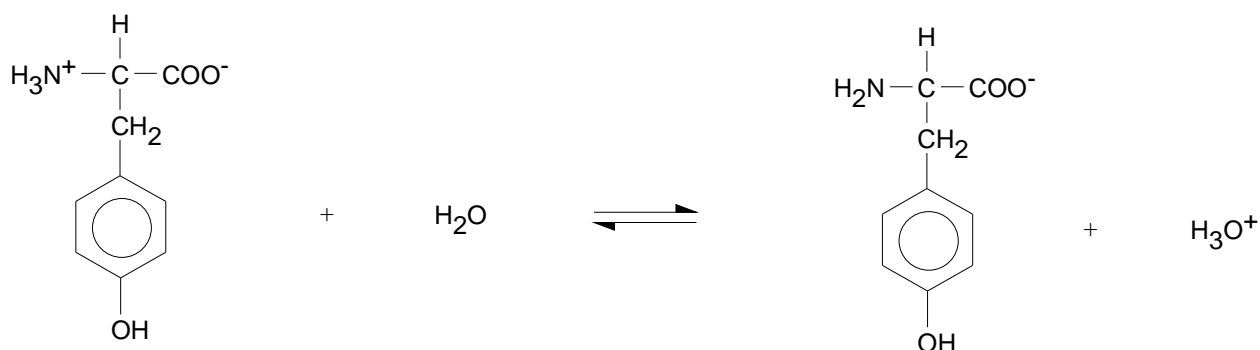
#### 1) Définition d'un ampholyte.

**Un ampholyte HB est l'acide du couple HB/B<sup>-</sup> et la base du couple H<sub>2</sub>B<sup>+</sup> / HB**

Exemples:

- L'ion hydrogénécarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est l'acide du couple HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et la base du couple H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

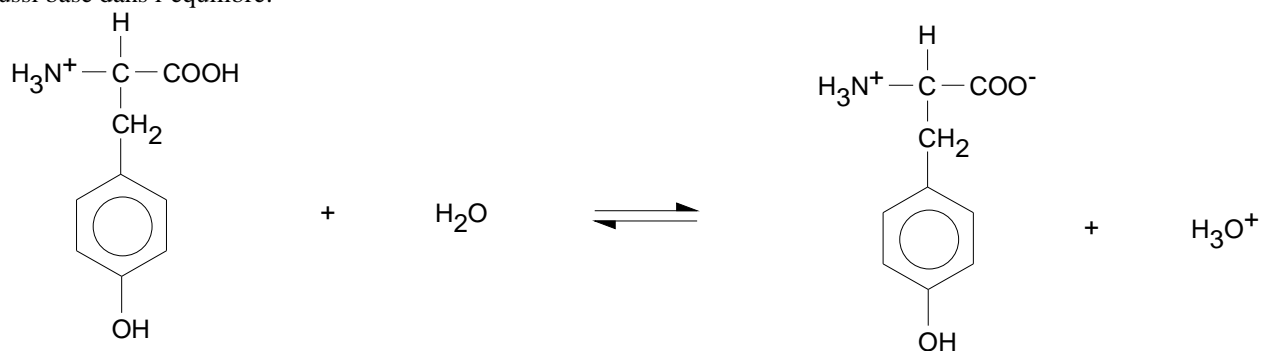
-La forme amphionique (ion dipolaire, zwitterion) de l'acide aminé tyrosine H<sub>2</sub>NCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)COOH est acide dans l'équilibre



zwitterion de la tyrosine

forme anionique de la tyrosine

mais aussi base dans l'équilibre:

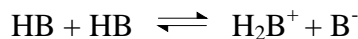


forme cationique de la tyrosine

zwitterion de la tyrosine

## 2) pH d'une solution d'ampholyte

Après la mise en solution de l'ampholyte, on envisage une réaction de l'«acide» HB avec la «base» HB:



On peut dire grossièrement que pour un  $\text{pK}_a$  de  $(\text{H}_2\text{B}^+ / \text{HB}) > 1$  et un  $\text{pK}_a$  de  $(\text{HB} / \text{B}^-) < 13$ , tout se passe comme si la réaction précédente était la seule à déterminer les molarités de  $\text{H}_2\text{B}^+$  et  $\text{B}^-$  à l'équilibre: Chaque fois qu'il se formera un  $\text{H}_2\text{B}^+$ , on aura également un  $\text{B}^-$ :

$$[\text{H}_2\text{B}^+] = [\text{B}^-]$$

En multipliant maintenant les constantes d'acidité  $K_{a1}$  du couple  $\text{HB}/\text{B}^-$  et  $K_{a2}$  du couple  $\text{H}_2\text{B}^+/\text{HB}$ , il vient:

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} \cdot \frac{[\text{HB}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{B}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

**Equation 50 :Ampholyte avec  $1 < \text{pK}_{a1}$  et  $\text{pK}_{a2} < 13$**

*Exemple:*

solution d'hydrogénocarbonate avec  $[\text{HCO}_3^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol/l}$  :  $\text{pH} = 1/2 (6,35 + 10,32) = 8,335$

**Le pH d'un ampholyte est indépendant de sa concentration!**

## e) Titrages acido-basiques

### 1) But :

Déterminer la concentration formelle d'une solution d'acide (ou de base) A en faisant réagir avec une solution de concentration formelle connue de base (ou d'acide) fort(e) B.

### 2) Mode opératoire :

La figure reproduite en marge donne un aperçu succinct de la manipulation pratique.

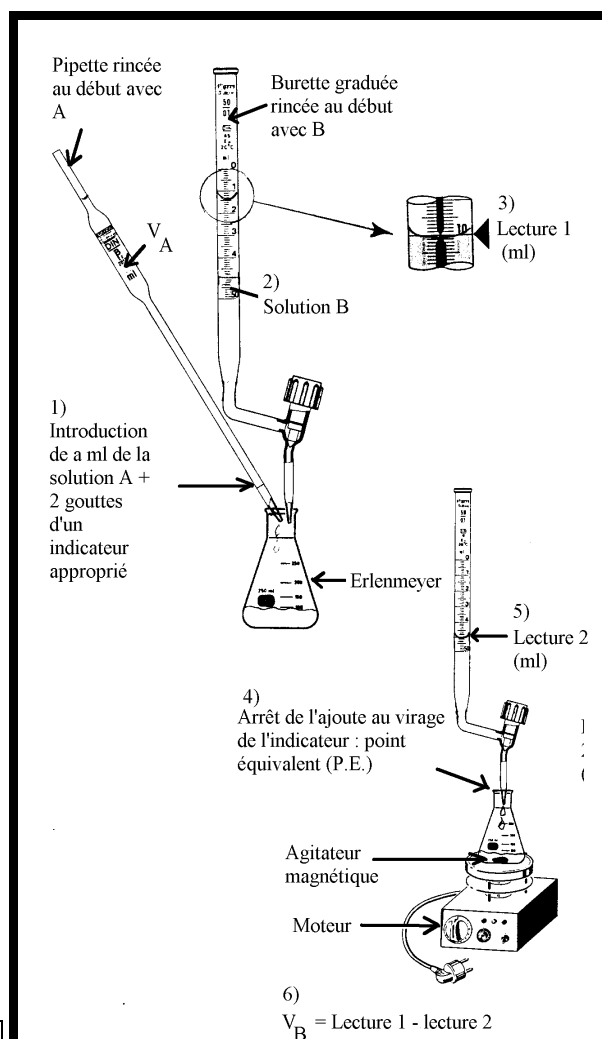
### 3) Calcul :

La réaction est complète. Au p.E. (point d'équivalence), A a réagi entièrement et il n'y a pas encore d'excès de B. Alors on peut écrire :

$$n_A \text{ qui ont réagi} = n_B \text{ ajoutés} \Leftrightarrow$$

$$\frac{n_A}{a \cdot 10^{-3}} \cdot a \cdot 10^{-3} = \frac{n_B}{b \cdot 10^{-3}} \cdot b \cdot 10^{-3} \Leftrightarrow$$

$$[A]_0 \cdot V_A \cdot 10^{-3} = [B]_0 \cdot V_B \cdot 10^{-3}$$



$$[A]_0 V_A = [B]_0 V_B$$

**Equation 51 :**

**Titration d'un (mono)acide par une (mono)base**

$[A]_0, [B]_0$ : concentrations formelles des solutions de départ

$V_A$ : Volume d'acide prélevé à la pipette

$V_B$ : Volume de base lu à la burette graduée

## f) Courbes de titration

### 1) Définition d'une courbe de titration:

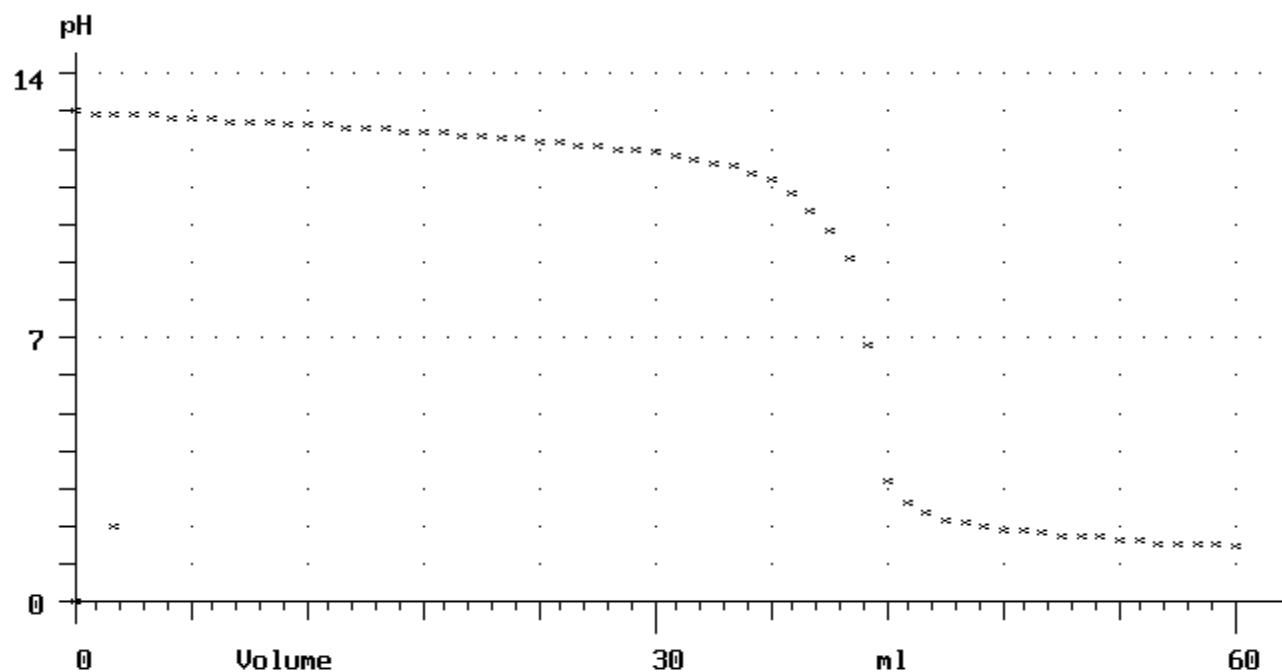
**Une courbe de titration est la courbe de la fonction  $\text{pH} = f(\text{ volume ajouté } )$  au cours d'un titrage**

### 2) Enregistrement d'une courbe de titration:

Le dispositif d'enregistrement assisté par ordinateur ( ALL-CHEM-MIST ) permet d'obtenir les courbes de titration suivantes:

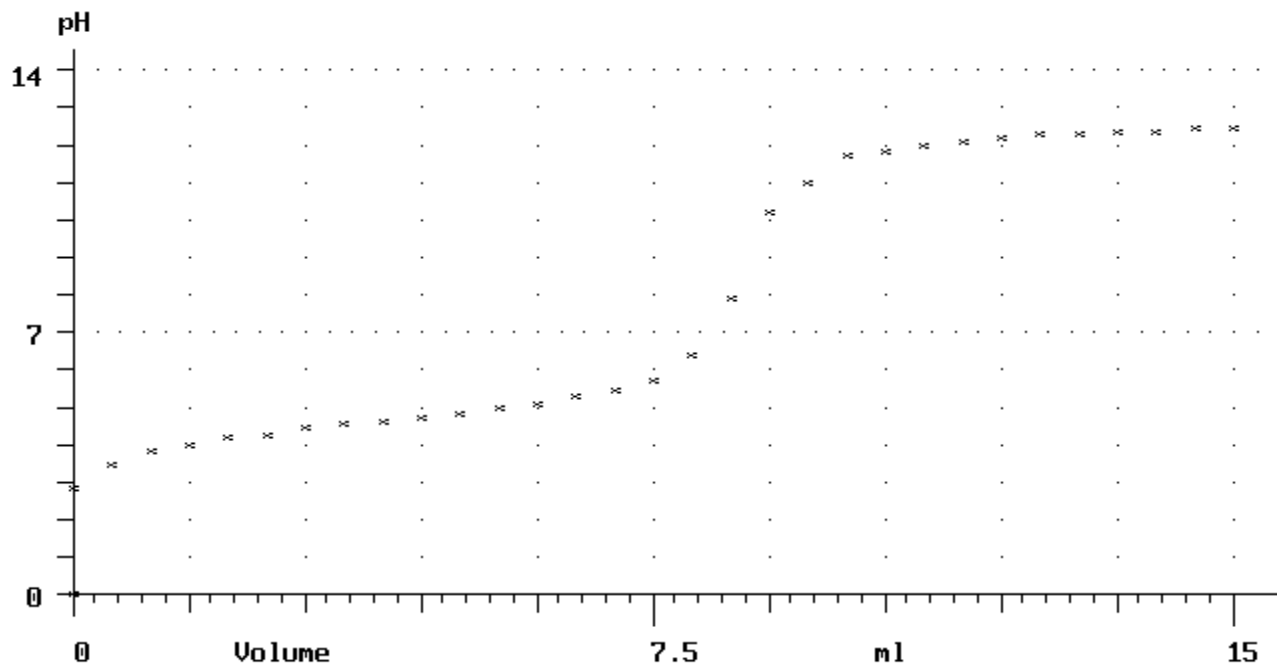
*1) Titrage d'une base forte par un acide fort.*

20 ml NaOH  $\pm 0,10$  mol/l (en principe de concentration inconnue au début du titrage) titrés par HCl 0,05 mol/l:



## 2) Titrage d'un acide faible par une base forte:

20 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,75$ )  $\pm 0,10$  mol/l (en principe de concentration inconnue au début du titrage) titrés par  $\text{NaOH}$  0,25 mol/l:



## 2) Etablissement théorique d'une courbe de titration:

Revenons sur les deux titrages dont venons d'enregistrer les courbes:

## 1) Titrage d'une base forte par un acide fort.

20 ml  $\text{NaOH}$  0,10 mol/l titrés par  $\text{HCl}$  0,05 mol/l:

a) Appelons  $x$  le nombre de ml de la solution de  $\text{HCl}$  déjà ajoutés.: Le p.E. se situe vers

$$x_E = \frac{20 \cdot 0,10}{0,05} = 40 \text{ ml}$$

b)

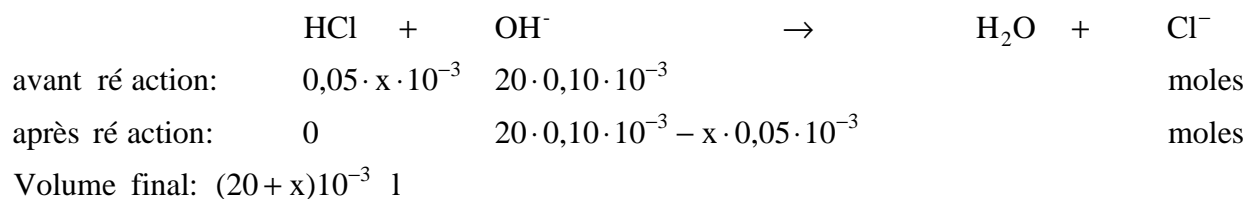
$$x=0:$$

base forte

$$\text{pH} = 14 + \log 0,1 = 13$$

$$0 < x < 40:$$

excès de base.



$$\text{pH} = 14 + \log \frac{2,0 - 0,05x}{20 + x}$$

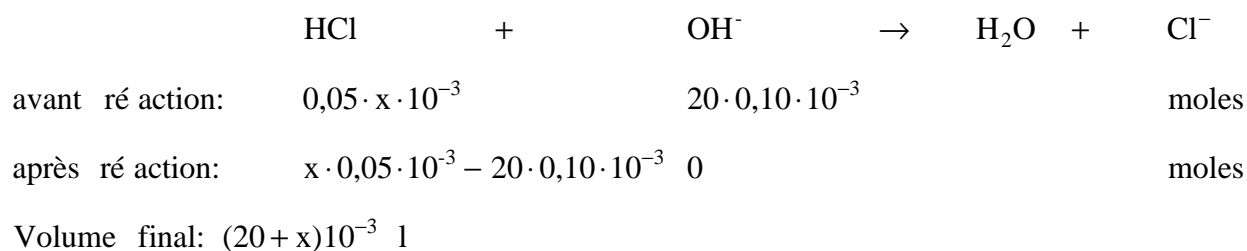
$x = 40:$
-----------

solution de Na Cl

pH = 7

$x > 40:$
-----------

excès de H Cl



$$\text{pH} = -\log \frac{0,05x - 2,0}{20 + x}$$

c) courbe de titration  $\text{pH} = f(x)$

*(Coller ici la courbe  $\text{pH} = f(x)$  exécutée point par point d'après les équations précédentes sur papier millimétré en utilisant une échelle convenable)*

2) Titrage d'un acide faible par une base forte:

20 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,75$ ) 0,10 mol/l titrés par  $\text{NaOH}$  0,25 mol/l:

a) Appelons  $x$  le nombre de ml  $\text{NaOH}$  déjà ajoutés. Le p.E. se situe vers

$$x_E = \frac{20 \cdot 0,10}{0,25} = 8 \text{ ml}$$

b)

$$x = 0 :$$

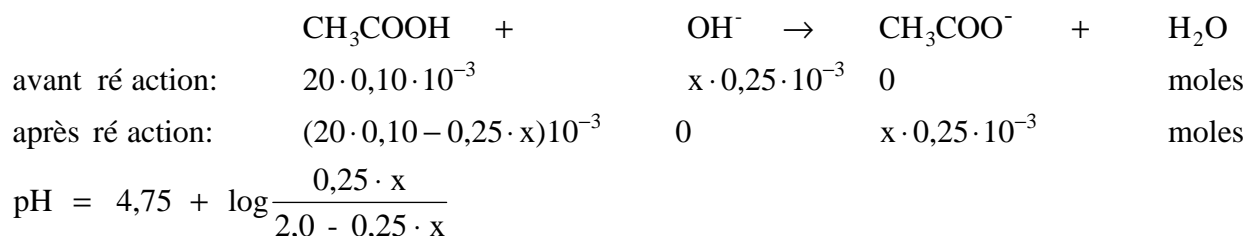
$\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide faible. L'équation

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,1 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-4,75} \text{ fournit } \text{pH} = 2,88$$

c)

$$0 < x < 8:$$

Il reste un excès de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  a été formé : tampon



$$x = 8:$$

Il ne reste plus de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , on a une solution de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ : base faible

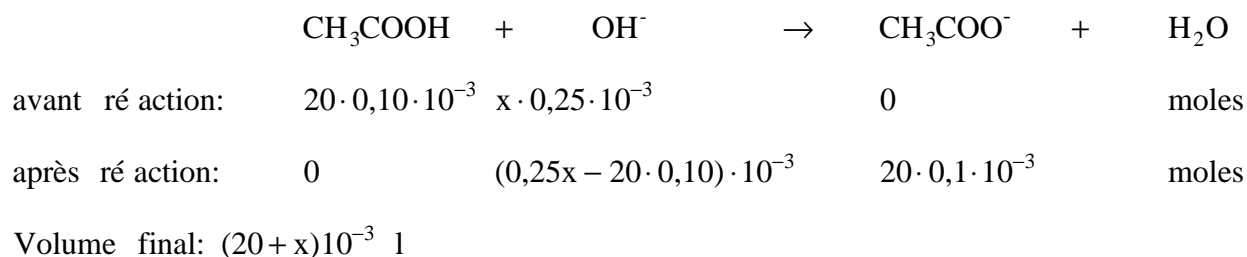
$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{OH}^- \text{ ajoutés}} = 8,0 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}$$

$$V = (20 + 8,0) 10^{-3} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \left( \frac{1}{2} 9,25 - \frac{1}{2} \log \frac{2,0}{28} \right) = 8,80$$

$$x > 8:$$

On est en présence d'un mélange de la base forte  $\text{OH}^-$  avec la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (à négliger)



$$\text{pH} = 14 + \log \frac{0,25x - 2}{20 + x}$$

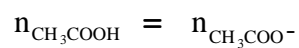
c) courbe de titration  $\text{pH} = f(x)$

(Coller ici la courbe  $\text{pH} = f(x)$  exécutée point par point d'après les équations précédentes sur papier millimétré en utilisant une échelle convenable)

d) Remarques:

1) Le point de demi-équivalence .

Pour  $x = 4$ , la moitié des molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ont été neutralisées:



$$\Rightarrow \text{pH} = 4,75 + \log 1 = 4,75 = \text{pK}_a$$

**Le pH au point de demi-équivalence pendant la titration d'un acide faible par une base forte ou inversement est égal au  $\text{pK}_a$**

## 2).La détection du p.E.

a) En enregistrant la courbe de titration <sup>2</sup>. Le saut de pH au p.E. n'est détectable avec précision que si l'acide et la base sont assez forts et si les dilutions ne sont pas trop poussées.

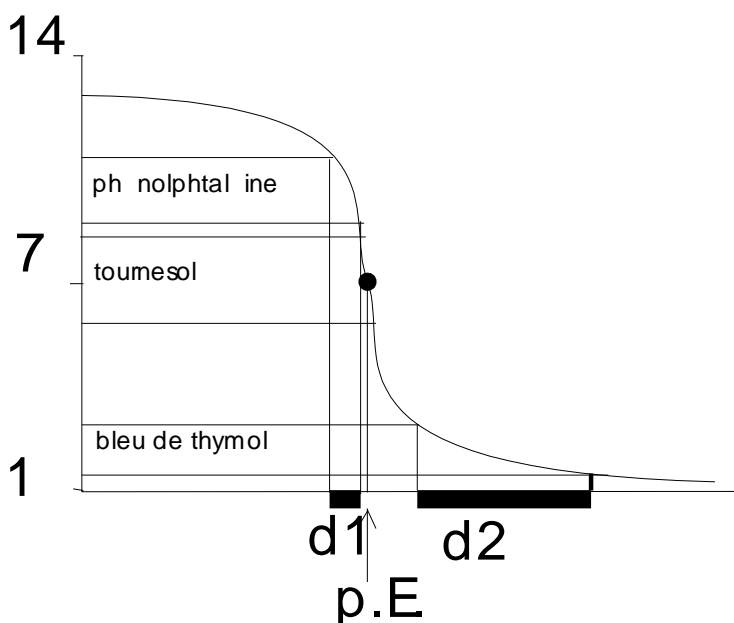
b) Par conductimétrie.

Avant ou après le p.E. le milieu renferme des ions hydronium ou hydroxyde en excès. Ces ions sont en général plus petits et donc plus mobiles que les ions présents au p.E. et conduisent donc plus facilement le courant électrique. (Transport du courant dans les solutions ioniques = Migration d'ions): Le p.E. est caractérisé par un minimum de la conductivité électrique.

c) Par les indicateurs colorés.

Nous exigeons d'un bon indicateur que son virage se fasse aussi exactement que possible au point équivalent.

La figure en marge représente par exemple la courbe de titration d'une solution de 10 ml NaOH 0,1 mol/l par une solution de HCl 0,1 mol/l. Les domaines de virage de trois indicateurs colorés sont représentés. Nous voyons que la phénolphtaléine vire (domaine d1) avant qu'on ait ajouté le volume d'acide nécessaire pour atteindre le p.E. (10 ml), le bleu de thymol après (domaine d2). L'indicateur approprié est ici le tournesol dont le  $pK_a$  se situe vers 7. Rappelons que le domaine de virage des indicateurs est centré sur la valeur de leur  $pK_a$ . (Voir table des indicateurs en annexe)



Le pH au p.E. de la titration des acides forts par des bases fortes se situe toujours à 7: Tournesol et bleu de bromothymol sont les meilleurs indicateurs.

Au p.E. de la titration des acides faibles par des bases fortes le pH se situe souvent au-dessus de 7 parce qu'à ce moment le milieu renferme uniquement la base faible correspondante à l'acide faible de départ: En principe, il faut choisir l'indicateur dont le  $pK_a$  est le plus proche du pH calculé pour le p.E. , mais en pratique, la phénolphtaléine est souvent indiquée.

Au p.E. de la titration des bases faibles par des acides forts le pH se situe souvent en-dessous de 7 parce qu'à ce moment le milieu renferme uniquement l'acide faible correspondant à la base faible de départ: En principe, il faut choisir l'indicateur dont le  $pK_a$  est le plus proche du pH calculé pour le p.E. , mais en pratique, le méthylorange est souvent indiqué.

voir au début de ce chapitre: Enregistrement de la courbe de titration

## g) Exercices

### (Lois de dilution)

#### 6.1 Quelles sont les concentrations formelles

- a) de l'acide acétique dans un mélange de 50 ml d'acide acétique molaire<sup>3</sup> avec 150 ml d'eau?  
 b) de l'ammoniac dans un mélange de 50 ml d'ammoniaque 0,100 M avec 150 ml d'ammoniaque 0,200 M ?  
 c) de l'acide 2-chloro-2-méthylpropanoïque dans un mélange de 10,0 ml à 0,123 g/l avec 5 ml 0,0030 M du même acide?

Voici les noms triviaux d'acides carboxyliques permis dans les règles IUPAC :

HCOOH	acide formique	CH <sub>3</sub> COOH	acide acétique
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	acide propionique	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	acide butyrique
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	acide valérique	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	acide palmitique
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	acide stéarique		

**6.2** Quelle est la molarité de l'ion chlorure dans l'eau régale = mélange de 5 parts en volume d'acide chlorhydrique fumant (38,32 %, d=1,19) avec une part en volume d'acide nitrique concentré (70,39%, d=1,415)?

**6.3** L'acide sulfurique obtenu dans le procédé des « chambres de plomb » (qui consiste à faire réagir du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> avec l'oxygène de l'air et avec de l'eau en présence du mélange catalysant NO/NO<sub>2</sub>) possède un pourcentage de 67 % et une masse volumique de 1,575 kg/l. Pour des besoins industriels on le dilue par moitié d'eau. Calculer alors la molarité des ions hydronium en négligeant la contribution de l'acide faible HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

### (Mélanges d'acides, mélanges de bases)

**6.4** Calculer les pH des solutions obtenues en mélangeant a) 50 ml HI 0,050 M avec 50 ml H Br 0,75 M b) 50 ml NaOH 0,100 M avec 50 ml NaF 0,100 M c) 50 ml H Cl 0,2 M avec 50 ml AlCl<sub>3</sub> 0,5 M ( Al<sup>3+</sup>aq = acide!)

**6.5** Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant 50,0 ml d'acide chlorhydrique 0,0800 mol/l avec assez de phénol pour augmenter le volume à 54,0 ml.  
 ( Le phénol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH est un solide rose de densité 1,0545 ; c'est un acide)

<sup>3</sup>molaire = 1 mol/l

**6.6** Calculer le pH de la solution obtenue en dissolvant assez d'ammoniac gazeux dans 50 ml d'une solution à 1,758 g/l ( $d = 1,00$ ) d'acétate de sodium pour porter son volume à 53,6 ml ( $d_{\text{finale}} = 0,950$ )

### (Mélanges d'acides et de bases)

**6.7** Ecrire les équations des réactions suivantes et calculer leurs constantes d'équilibre:

- acide benzoïque et ion fluorure
- acide formique et ion hypochlorite
- acide chlorique et ion dichloroéthanoate
- acide iodoéthanoïque et ion fluorure
- acide perchlorique et ion hydroxyde
- acide chlorhydrique et ion chlorate
- acide cyanhydrique et ion chlorite

Lesquelles peuvent être considérées comme complètes, incomplètes ou nulles?

*Neutralisation:*

Nous adopterons pour nos besoins les conventions suivantes:

Désignons par  $\Delta pK_a$  la différence entre le  $pK_a$  du couple dont fait partie la base et le  $pK_a$  du couple dont fait partie l'acide. Alors nous distinguons les cas:

*réaction complète :*  $\Delta pK_a \geq 3$   $\rightarrow$ <sup>4</sup>

*réaction incomplète :*  $-3 < \Delta pK_a < 3$   $\rightleftharpoons$

*aucune réaction:*  $\Delta pK_a \leq -3$   $\leftarrow$

par exemple:, la réaction  $\text{HCOOH} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{HCOO}^-$  est incomplète ,en effet  $\Delta pK_a = 3,17 - 3,75$  donc  $-3 < \Delta pK_a < 3$

**6.8** On prépare des solutions aqueuses séparées à partir des substances suivantes.

- chlorure d'ammonium / hydroxyde de sodium
- bromure d'hydrogène / dihydrogénophosphate d'ammonium
- carbonate de potassium / acide acétique
- chlorure d'ammonium / diéthylamine
- acétate de potassium / acide fluorhydrique
- éthanolate de sodium/ acide chlorhydrique

On demande de faire l'inventaire des espèces chimiques principales présentes dans ces solutions et d'écrire les équations des réactions acide-base qui se passent quand on les mélange.

<sup>4</sup>Il est bien clair que *toutes* les réactions acido-basiques sont limitées à un équilibre. Nous distinguons ici par le jeu des flèches différentes entre les équilibres significatifs, jouant effectivement un rôle pour nos calculs, et les équilibres qui sont si fortement déplacés vers la droite ou la gauche que les réactions sont traitées dans les calculs comme complètes ou nulles.

**6.9.** Quels sont les réactions qui se déroulent quand on mélange les solutions suivantes? Calculer aussi le pH obtenu.

- a) 500 ml HCl 0,10 M et 500 ml NaOH 0,050 M
- b) 500 ml HCl 0,10 M et 100 ml NH<sub>3</sub> 0,20 M
- c) 500 ml HCl 0,10 M et 500 ml NaOH 0,10 M
- d) 500 ml CH<sub>3</sub>COOH 0,10 M et 500 ml NaOH 0,20 M

**(mélanges tampons)**

**6.10.** On ajoute les réactifs suivants. Indiquer dans quel cas on aboutit à un mélange tampon et pourquoi.

- a) 50 ml CH<sub>3</sub>COOH 0,050 M et 50 ml CH<sub>3</sub>COONa 0,05 M
- b) 50 ml CH<sub>3</sub>COOH 0,050 M et 50 ml NaOH 0,10 M
- c) 50 ml CH<sub>3</sub>COOH 0,050 M et 50 ml NaOH 0,010 M
- d) 1 litre HCl 0,050 M et 6,80 g HCOONa pur
- e) 1 litre HCl 0,050 M et 4,40 g HCOOH pur

**6.11.** Calculer les pH des solutions aqueuses suivantes:

- a) solution 0,050 M en CH<sub>3</sub>COOH et 0,050 M en CH<sub>3</sub>COONa
- b) solution 0,150 M en HCOOH et 0,250 M en HCOONa
- c) solution 0,050 M en HNO<sub>2</sub> et 0,20 M en NaNO<sub>2</sub>
- d) solution 0,10 M en acide lactique et 0,050 M en lactate de sodium.

**6.12.** Calculer les pH des mélanges tampons trouvés au point 6.10)

**6.13.** En mélangeant 500 ml NH<sub>3</sub> 0,2 M à 500 ml NH<sub>4</sub>Cl(aq) , on obtient un pH de 9. Calculer la masse de chlorure d'ammonium utilisée.

**6.14.** Calculer la modification de pH réalisée en ajoutant 5,0 ml HCl 0,100 M à

- a) 95,00 ml d'une solution 0,100 M en NH<sub>3</sub> et 0,100 M en NH<sub>4</sub>Cl
- b) 95,00 ml d'eau

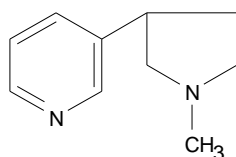
**6.15.** Calculer la modification de pH réalisée en ajoutant 2,000 mmole NaOH à

- a) 1 litre d'une solution tampon 0,0200 M en acide propionique et 0,0150 molaire en propionate de sodium.
- b) 1000 ml d'eau ( négliger la variation de volume).

**6.16.** La pyridine  $C_5H_5N$  est un liquide incolore, soluble dans l'eau et à odeur désagréable qu'on peut extraire du goudron de houille. Elle possède un  $pK_b = 8,84$ .

- Dessiner sa formule en bâtonnets ainsi que celle de son acide conjugué, sachant qu'il s'agit d'hétérocycles hexacycliques.
- En ajoutant 6,52 g de pyridine à 30,0 ml HCl 0,950 M, on obtient 36,4 ml d'un mélange dont on demande de calculer le pH.
- On porte le mélange précédent à 50 ml au moyen d'eau distillée. Quel est le pH obtenu?

La pyridine possède un dérivé fameux: **la nicotine**, alcaloïde présent dans les feuilles du tabac (*Nicotiana Tabacum*)



Si vous désirez commencer à fumer, sachez qu'elle désorganise le système cardiovasculaire en provoquant de brusques sauts de tension artérielle et qu'elle est un des responsables de l'athérosclérose (menant à la démence sénile). Si, par contre, vous désirez vous consacrer à des plaisirs plus inoffensifs, essayez un peu de voir où se trouve l'atome de carbone asymétrique de cette substance et quels sont les différentes formes acides qu'elle traverse si le pH du milieu baisse.

**6.17.** Calculer le nombre de moles de NaOH qu'il faut ajouter à un tampon de 1,0 litre 0,10 M en méthylamine et 0,10 M en chlorure de méthylammonium pour augmenter son pH d'une unité.

### (Ampholythes)

**6.18.** Lesquelles des espèces suivantes peuvent être considérées comme ampholythes vérifiant l'équation 50 :  $[H_3O^+] = (K_{a1} K_{a2})^{1/2}$  ?

- hydrogénosulfure
- acide sulfurique
- hydrogénocarbonate
- eau
- hydrogénosulfate
- hydrogénophosphate
- ammoniac

**6.19.** Quel est le pH

- d'une solution 0,1 mol/l d'hydrogénophosphate de potassium?
- d'une solution 0,1 mol/l de dihydrogénophosphate de potassium.?

### (Titrages acido-basiques)

**6.20.** 20,0 ml HCl dilué sont neutralisés par 8,50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,100 molaire. Calculer la molarité initiale de HCl

**6.21.** Pour neutraliser 50,0 ml d'une solution d'hydroxyde de calcium, on a besoin de 62,0 ml d'acide chlorhydrique 0,0100 mol/l. Calculer la concentration initiale de l'hydroxyde de calcium en g/l et le pH au point d'équivalence.

**6.22.** 30 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,20 M sont titrés par  $\text{NaOH}$  0,20 M. Calculer au p.E.<sup>5</sup> le volume de  $\text{NaOH}$  déjà ajouté et le pH.

**6.23.** 20,0 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 M sont titrés par  $\text{KOH}$  0,200 M. Calculer le pH après ajout de a) 10,0 ml b) 20,0 ml c) 30,0 ml de  $\text{KOH}$ .

**6.24.** 10 ml  $\text{NH}_3$  0,10 M sont titrés par  $\text{HCl}$  0,10 M. Calculer le pH après ajout de a) 0,0 ml b) 5,0 ml c) 10 ml d) 15 ml  $\text{HCl}$

### (Courbes de titration )

**6.25.** On titre 20,0 ml  $\text{NH}_3$  0,1 M par  $\text{HCl}$  0,1 M (voir exercice 6.24) . Appelons x le volume de  $\text{HCl}$  déjà ajouté à un instant donné.

a) Etablir théoriquement la fonction  $\text{pH} = f(x)$  .

b) Tracer le graphique de cette fonction sur papier millimétré en cherchant des points à 1 ml d'intervalle. Les différentes parties de cette courbe ne s'agencent pas de manière parfaitement continue. Pourquoi?

c) Choisir un indicateur convenable pour cette titration.

d) Chercher graphiquement à quel moment de l'ajout (entre quels x ) on observerait le virage de la phénolphtaléine, si c'était l'indicateur choisi. Est-ce un indicateur convenable ?

**6.26** Mêmes questions pour la titration de 20 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 M par  $\text{NaOH}$  0,200 M. Pour les différents p.E., on choisira évidemment plusieurs indicateurs. On calculera jusqu'à  $x = 30$  et on interprétera assez largement le domaine d'applicabilité de l'équation 48.

**6.27.** On dispose de 10,0  $\text{cm}^3$  d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque que l'on neutralise progressivement par une solution aqueuse décimolaire<sup>6</sup> d'hydroxyde de sodium. Voici les résultats expérimentaux:

x <sup>7</sup>	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
pH	2,4	2,7	3,1	3,3	3,5	3,7	3,9	4,1	4,3

x	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	12,0	15,0	20,0
pH	4,7	5,17	8,2	11,4	11,7	12,0	12,3	12,5

a) Tracer la courbe  $\text{pH} = f(x)$  sur papier millimétré.

b) Déduire de la courbe -une valeur approchée de la molarité en acide formique de la solution initiale  
-une valeur approchée du  $\text{pK}_a$  de l'acide formique

c) Recenser les différentes espèces présentes dans la solution pour  $x = 6,0 \text{ cm}^3$  et déterminer leur molarité.

<sup>5</sup>p.E. = point d'équivalence = point équivalent

<sup>6</sup>décimolaire = 0,1 M

<sup>7</sup>x = Volume  $\text{NaOH}$  déjà ajouté

**Solutions:**

- 6.1) a)  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$       b)  $[\text{NH}_3]_0 = 1,75 \cdot 10^{-1} \text{ M}$   
 c)  $[\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{COOH}]_0 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- 6.2)  $[\text{Cl}^-] = 10,4 \text{ M}$
- 6.3)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,4 \text{ M}$
- 6.4) a)  $\text{pH} = 0,40$     b)  $\text{pH} = 12,7$     c)  $\text{pH} = 1$  (HCl seul fournirait  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{AlCl}_3$  seul fournirait  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , négligeable)
- 6.5)  $\text{pH} = 1,130$  ( HCl seul fournirait  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,41 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , le phénol seul fournirait  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,11 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , négligeable.)
- 6.6)  $\text{pH} = 11,6 \cong 12$  (le calcul passe par l'équation 43 , attention à la précision des calculs!)
- 6.7) a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{HF}$        $K = 9,33 \cdot 10^{-2}$  (incomplète )  
 b)  $\text{HCOOH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{HClO}$        $K = 3,55 \cdot 10^3$  (complète.)  
 c)  $\text{HClO}_3 + \text{CHCl}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{CHCl}_2\text{COOH}$      $K = 2,00 \cdot 10^2$  (incomplète )  
 d)  $\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{ICOO}^- + \text{HF}$        $K = 1,02$  (incomplète )  
 e)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$        $K = 3,02 \cdot 10^{17}$  (complète)  
 f)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_3$        $K = 5,50$  (incomplète )  
 g)  $\text{HCN} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{HClO}_2$        $K = 4,90 \cdot 10^{-8}$  (nulle)
- 6.8) Un peu de bon sens est nécessaire pour détecter les espèces principales:
- a)  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$  //  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$   
 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- b)  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Br}^-$  //  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- c)  $\text{K}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  //  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^-$ , puis, s'il y a un excès d'acide acétique:  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{CO}_3^-$
- d)  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$  //  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$   
 $\text{NH}_4^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$
- e)  $\text{K}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  //  $\text{HF}$   
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HF} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{F}^-$
- f)  $\text{Na}^+$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$   
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 6.9) a)  $\text{pH} = 1,60$     b)  $\text{pH} = 1,30$       c)  $\text{pH} = 7,00$       d)  $\text{pH} = 12,70$

6.10) a) tampon b) excès NaOH : pas de tampon (pH = 12,40) c) tampon (tout NaOH réagit pour former de l'acétate de sodium, il reste de l'acide acétique) d) tampon (tout HCl réagit pour former de l'acide formique, il reste du formiate) e) pas de tampon (deux acides)

6.11) a) pH = 4,75                      b) pH = 3,97                      c) pH = 3,90                      d) pH = 3,56

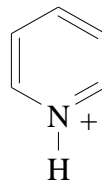
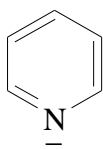
6.12) a) pH = 4,75                      c) pH = 4,15                      d) pH = 3,75

6.13) masse utilisée = 17 g

6.14) a)  $\Delta\text{pH} = 0,046$                       b)  $\Delta\text{pH} = 4,70$

6.15) a)  $\Delta\text{pH} = 0,10$                       b)  $\Delta\text{pH} = 4,30$

6.16) a)



b) pH = 5,438

c) pH = 5,438

6.17) nombre de moles à ajouter =  $8,2 \cdot 10^{-2}$  mol

6.18) a) non b) non c) oui d) non e) non f) oui g) non

6.19) a) pH = 9,75                      b) pH = 4,66

6.20) molarité initiale =  $4,25 \cdot 10^{-2}$  M

6.21) concentration initiale = 0,46 g/l                      pH = 7

6.22) V = 30 ml                      pH = 8,88

6.23) a) pH = 4,66                      b) pH = 9,75                      c) pH = 12,451

6.24) a) pH = 11,10                      b) pH = 9,20                      c) pH = 5,25                      d) pH = 1,70

6.25) a)  $x = 0$ , base faible, pH = 11,10  
 $0 < x < 20$ , tampon, pH =  $9,20 + \log((20 - x) / x)$   
 $x = 20$ , acide faible, pH = 5,25  
 $x > 20$ , acide fort prédomine, pH =  $-\log(0,1 (x - 20) / (20+x))$

b)

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	11,10	10,48	10,15	9,95	9,80	9,68	9,57	9,46	9,38	9,29	9,20
x	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
pH	9,11	9,02	8,93	8,83	8,72	8,60	8,45	8,25	7,92	5,25	2,61
x	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
pH	2,32	2,16	2,04	1,95	1,88	1,83	1,78	1,74	1,70	1,67	1,64
x	33	34	35	36	37	38	39				
pH	1,61	1,59	1,56	1,54	1,53	1,51	1,49				

le graphique révèle une discordance pour les deux premières et les deux dernières valeurs qui vient du fait que la formule 48 ne convient pas pour les concentrations trop faibles.

c) le rouge de méthyle

d) virage pour  $2 < x < 19$  !!

- 6.26) a)  $x = 0$ , acide faible,  $\text{pH} = 1,56$   
 $0 < x < 10$ , tampon discutable ( au-delà de la limite du domaine des  $K_a$  permis pour la formule 48!!),  $\text{pH} = 2,12 + \log(x/(10 - x))$   
 $x = 10$ , amphotère,  $\text{pH} = 4,66$   
 $10 < x < 20$ , tampon,  $\text{pH} = 7,20 + \log((x-20)/(20-x))$   
 $x = 20$ , amphotère,  $\text{pH} = 9,75$   
 $20 < x < 30$ , tampon discutable ( au-delà de la limite du domaine des  $K_a$  permis pour la formule 48 !!),  $\text{pH} = 12,3 + \log((x-20)/(30-x))$   
 $x = 30$ , base faible,  $\text{pH} = 12,45$

b)

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	1,56	1,17	1,52	1,75	1,94	2,12	2,30	2,49	2,72	3,07	4,66
x	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
pH	6,25	6,60	6,83	7,02	7,20	7,38	7,57	7,80	8,15	9,75	11,35
x	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
pH	11,70	11,93	12,12	12,30	12,48	12,67	12,90	13,25	12,45		

Les discordances marquées s'expliquent par le choix illégitime de la formule 48 dans ces domaines limites de  $K_a$  et de concentrations!

c) pour le premier virage : le vert de bromocrésol,  
pour le deuxième virage: la phénolphtaléine.d) virage pour  $19.5 < x < 20.5$ .

- 6.27) b)  $[\text{HCOOH}]_0 = 0,10 \text{ M}$ ,  $\text{p}K_a = 3,70$   
c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26 \cdot 10^{-4}$ . Soit  $y$  le nombre de moles  $\text{HCOO}^-$ : Utiliser  $3,9 = 3,7 + \log(y/(0,001-y))$  pour chercher  $y$ , puis déterminer les molarités:  $[\text{HCOOH}] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{HCOO}^-] = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Na}^+] = 0,0375 \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 7,9 \cdot 10^{-11}$