



Corrigé- Série 2- Travaux dirigés de Chimie des Solutions Aqueuses

Exercice 1 :

(1) Calculer le pH des solutions suivantes :

- (a) Acide chlorhydrique HCl de concentration 10^{-2} M ($pK_a = -3,7$).
- (b) 10 mL de HCl 10^{-5} M + 990 mL d'eau ($pK_a = -3,7$).
- (c) Soude NaOH de concentration 10^{-2} M ($pK_a > 14$).
- (d) NH_4Cl 0,2 M $pK_a (NH_4^+/NH_3) = 9,25$.
- (e) $HCOONa$ de concentration 0,1 M ($pK_a = 3,8$).
- (f) $NaHCO_3$ 0,2 M (H_2CO_3 : $pK_{a2} = 6,4$, $pK_{a1} = 10,3$).

Corrigé :

- (a) HCl est un acide fort ($pK_a < 0$) $C_a = 0,01$ M : La solution est suffisamment concentrée pour qu'on puisse négliger les protons apportés par l'eau et appliquer la formule d'un acide fort : $pH = -\log C_a = -\log(0,01) = 2$
La relation $pH = -\log C$ est valable tant que le pH trouvé est inférieur ou égal à 6,5 ou $C_a \geq 10^{-6,5}$, et c'est le cas ici.

- (b) $C_a = 10^{-5} \times 10 / (990 + 10) = 10^{-7}$ M

$C_a = 10^{-7}$ M : La solution étant très diluée, il faut tenir compte des protons apportés par l'eau.

En effet : $[H_3O^+]_{sol} = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{eau}$

La dissociation de l'acide est totale: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Donc : $[H_3O^+]_{HCl} = [Cl^-] = C_a$ (Equation 1)

Produit ionique de l'eau: $[H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14}$ (Equation 2)

Electroneutralité: $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] = [OH^-] + C_a$ (Equation 3)

En combinant (2) et (3): $[H_3O^+] = (K_e/[H_3O^+]) + C_a$

$$[H_3O^+]^2 - C_a.[H_3O^+] - K_e = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} M \text{ et } pH = 6,8$$

- (c) Soude NaOH de concentration 10^{-2} M ($pK_a > 14$) NaOH base forte

$C_b = 10^{-2}$ M, la solution est suffisamment concentrée pour appliquer la formule d'une base forte. En négligeant les OH^- apportés par l'eau :

$$pH = 14 + \log C_b = 14 + \log(0,01) = 12$$

- (d) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Dans ce cas seul l'acide NH_4^+ impose le pH et puisque NH_4^+ est un acide faible,

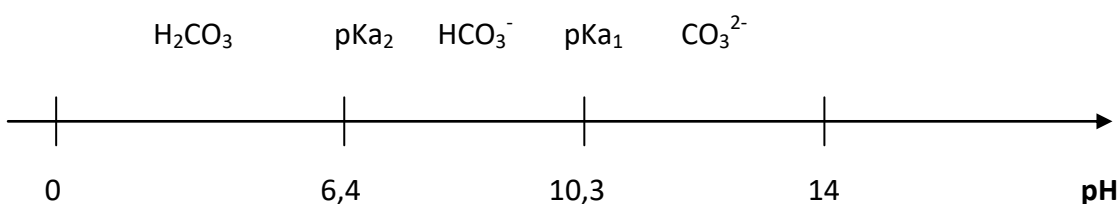
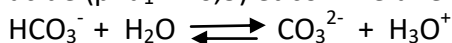
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a) = \frac{1}{2}(9,25 - \log 0,2) = 4,97$$



Le formiate de sodium se dissocie totalement en Na^+ et HCOO^- (base faible). Seul HCOO^- fixe le pH

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C_b) = 7 + \frac{1}{2}(3,8 + \log 0,1) = 8,4$$

(f) L'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 est totalement dissocié dans l'eau en Na^+ et HCO_3^- . L'échelle de prédominance des espèces montre que l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) est un ampholyte car il se comporte à la fois comme un acide ($\text{pK}_{a1} = 10,3$) et comme une base ($\text{pK}_{a2} = 6,4$).



La formule de calcul du pH est donc celle d'un ampholyte :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2}(10,3 + 6,4) = 8,35$$

(2) Trois solutions ont le même pH :

- La première est une solution d'acide chlorhydrique à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L.
- La seconde est une solution d'acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) de $\text{pK}_a = 4,8$.
- La troisième est une solution d'acide formique (HCO_2H) à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

On demande de calculer :

(a) La concentration de l'acide acétique.

(b) Le pK_a du couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$.

Corrigé :

(a) Les trois solutions ont le même pH.

La solution d'acide fort fournit la valeur du pH commun aux trois solutions :

$$\text{pH} = -\log C_a = -\log(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7 \quad (C_a = 2 \cdot 10^{-3} > 10^{-6,5})$$

CH_3COOH est un acide faible de $\text{pK}_a = 4,8$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C)$$

$$\text{pK}_a - 2\text{pH} = \log C = 4,8 - 2 \cdot 2,7 = -0,6$$

$$C = 0,25 \text{ M}$$

(b) De même dans le cas de l'acide formique, qui est un acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C) = 2,7$$

$$\text{pK}_a = 2\text{pH} + \log C = 5,4 + \log(2,5 \cdot 10^{-2}) = 3,8$$

Exercice 2 :

(1) Quels sont les pH des solutions obtenues par mélange de volumes égaux des solutions 0,2 M suivantes :

(a) $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ $pK_a(\text{HClO}_4) = -9,9$; $pK_a(\text{HCl}) = -3,7$.

(b) $\text{HCOOH} + \text{KCl}$ $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$.

(c) $\text{KOH} + \text{NH}_3$ $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

(d) $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Corrigé :

(a) Après mélange, la concentration finale de chacun des composés est égale à 0,1M.

Ces deux acides forts (HClO_4 et HCl avec $pK_a < 0$) sont totalement ionisés dans l'eau.

Il s'agit d'un mélange de deux acides forts. Le pH de la solution est calculé à l'aide de la formule : $\text{pH} = -\log(C_{\text{HClO}_4} + C_{\text{HCl}}) = -\log(0,1 + 0,1) = 0,7$.

(b) L'acide formique HCOOH se comporte comme acide faible ($pK_a - pC_a = 2,8 > 2$) et KCl est un sel neutre. Par conséquent, seul HCOOH acide faiblement dissocié fixe le pH :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a) = \frac{1}{2}(3,8 - \log 0,1) = 2,4$$

(c) KOH étant une base forte et NH_3 une base faible. L'ionisation de NH_3 est négligée, le mélange se comporte comme une solution de base forte KOH de concentration

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

(d) La solution contient un mélange équimolaire d'acide faible (NH_4^+) et de sa base conjuguée (NH_3). C'est un mélange tampon :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = pK_a = 9,2$$

(2) Quels sont les pH des mélanges suivants :

(a) Mélange de 20 mL HCl 0,5 mol/L avec 60 mL CH_3COOH 0,05 mol/L

(b) Mélange de 20 mL de HCl 0,5 mol/L avec 9 mL de NaOH 1 mol/L

(c) Mélange de 25 mL HCOOH 0,1 mol/L avec 50 mL CH_3COOH 10^{-2} mol/L

Corrigé :

(a) On calcule le pH en négligeant l'acide faible. Cette approximation, 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).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,5 \cdot 0,02}{0,02 + 0,06} = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,125) = 0,9$$

Vérification de l'approximation : CH_3COOH , acide faible :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[H_3O^+]_{CH_3COOH} = \sqrt{K_a \cdot [CH_3COOH]_{mélange}} = \sqrt{10^{-4,8} \cdot \frac{0,05 \cdot 0,06}{0,06 + 0,02}}$$

$$= 7,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{C'est négligeable}$$

- (b) $n_{HCl} = C_{HCl} \times V_{HCl} = 0,5 \times 0,02 = 0,01 \text{ mol de HCl}$
 $n_{NaOH} = C_{NaOH} \times V_{NaOH} = 1 \times 0,009 = 0,009 \text{ mol de NaOH}$

L'acide HCl étant en excès : $(n_{HCl})_{excès} = 0,01 - 0,009 = 0,001 \text{ mol de HCl qui n'ont pas été neutralisés.}$

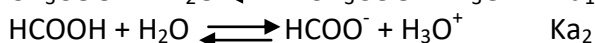
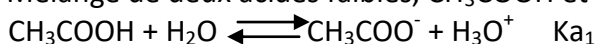
Volume total de la solution = 29 mL

La nouvelle concentration en ions H_3O^+ :

$$[H_3O^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,001}{0,029} = 0,0345 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 1,46$$

- (c) Mélange de deux acides faibles, CH_3COOH et $HCOOH$:



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Electroneutralité :

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [HCOO^-]$$

Milieu acide :

$$[H_3O^+] \gg [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [HCOO^-] = \frac{K_{a1} \cdot [CH_3COOH]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \cdot [HCOOH]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1} \cdot [CH_3COOH] + K_{a2} \cdot [HCOOH]$$

$$[H_3O^+]_{mélange} = \sqrt{K_{a1} \cdot [CH_3COOH]_{mélange} + K_{a2} \cdot [HCOOH]_{mélange}}$$

$$= \sqrt{10^{-4,8} \cdot \frac{0,01 \cdot 0,05}{0,025 + 0,05} + 10^{-3,8} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,025}{0,025 + 0,05}} = 0,0023 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log(0,0023) = 2,64$$

(3) On dispose d'un litre de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) 10^{-3} M à laquelle on a ajouté 6 mg d'acide acétique (solution A).

(a) Quel est le pH de la solution A obtenue ?

(b) Quelle quantité d'acide acétique (exprimée en mg) doit-t-on ajouter à la solution A pour obtenir une solution B de pH égal à 4,6 ?

Données: $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,8$; $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g/mol}$.

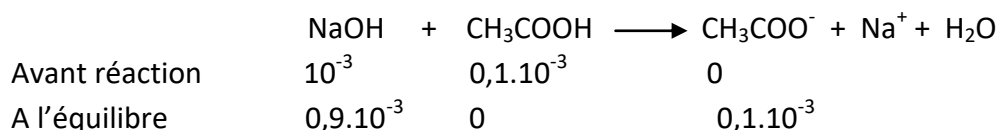
Corrigé :

(a) Calcul des nombres de moles de NaOH et de CH_3COOH à l'état initial :

$$n_{CH_3COOH}^0 = \frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{60} = 10^{-4} mol$$

$$n_{NaOH}^0 = 10^{-3} mol$$

Bilan réactionnel :



La solution A est un mélange de base forte (NaOH) et base faible (CH₃COO⁻).

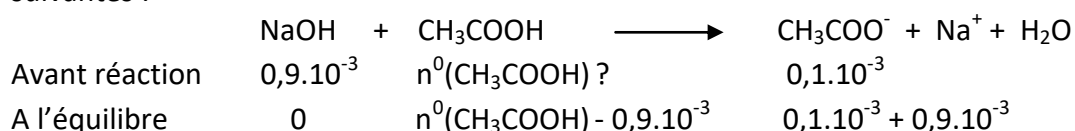
C'est la base forte NaOH, de concentration C_{B1} = 9.10⁻⁴ M, qui impose le pH :

$$pH = 14 + \log C_{B1} = 10,95$$

(b) On est en présence d'une solution tampon CH₃COOH/CH₃COO⁻ de pH égal à 4,6.

Comme la solution est obtenue après réaction entre NaOH et CH₃COOH, il faut que CH₃COOH soit en excès.

Les quantités des espèces (en moles) avant réaction et à l'équilibre sont les suivantes :



$$n_{CH_3COOH} = n_{CH_3COOH}^0 - n_{NaOH}^0 = n_{CH_3COOH}^0 - 0,9 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{CH_3COOH}^0 = n_{CH_3COOH} + 0,9 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{CH_3COO^-} = n_{CH_3COO^-}^0 + n_{NaOH}^0 = 0,1 \cdot 10^{-3} + 0,9 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} mole$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad 4,6 = 4,8 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COOH] = 1,585 [CH_3COO^-]$$

CH₃COOH et CH₃COO⁻ existent dans le même volume (1 litre) :

$$n_{CH_3COOH} = 1,585 n_{CH_3COO^-}$$

$$n_{CH_3COOH}^0 = n_{CH_3COOH} + 0,9 \cdot 10^{-3} = 1,585 \cdot n_{CH_3COO^-} + 0,9 \cdot 10^{-3}$$

$$= 1,585 \cdot 10^{-3} + 0,9 \cdot 10^{-3} = 2,485 \cdot 10^{-3} mole$$

La quantité de CH₃COOH en mg à ajouter est donnée par :

$$m_{CH_3COOH}^0 = 2,485 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 149,1 \cdot 10^{-3} g = 149,1 mg$$

Exercice 3 :

On prépare une solution tampon de pH = 4,5 à partir d'acide acétique CH₃COOH (pKa = 4,8) et d'acétate de potassium CH₃COOK.

(1) Calculer le rapport [CH₃COOH]/[CH₃COO⁻].

(2) Indiquer comment préparer 5 litres de cette solution tampon ayant une concentration totale de 0,3 M ([CH₃COOH] + [CH₃COO⁻] = 0,3 M) à partir d'acide acétique 2 M, d'une solution de potasse KOH à 2,5 M et d'eau.

(1) Le pH d'une solution tampon est défini par l'expression :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base\ conjuguée]}{[Acide]}$$

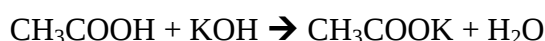
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$\text{Donc : } 4,5 = 4,8 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \approx 2$$

$$(2) \quad [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0,3 \quad \text{et} \quad \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \approx 2$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH] = 0,2 \text{ M} \quad \text{et} \quad [CH_3COO^-] = 0,1 \text{ M}$$

Dans les 5 litres de solution on a donc 0,5 mole de CH₃COOK et 1 mole de CH₃COOH.
L'acétate de potassium est préparé par réaction de l'acide acétique sur la potasse KOH selon :



$\Rightarrow$ Pour former 0,5 mole de CH₃COOK il faut ajouter 0,5 mole de KOH soit :
(1000 x 0,5) / 2,5 = 200 mL de KOH 2,5M à 0,5 mole de CH₃COOH.

Il reste encore 1 mole de CH₃COOH. Il est nécessaire d'avoir initialement 1 + 0,5 = 1,5 mole, soit en volume (1000 x 1,5) / 2 = 750 mL de CH₃COOH 2M.

Les 5 litres de solution tampon de pH = 4,5 (0,3 M) sont donc préparés à partir du mélange suivant :

KOH (2,5 M) = 200 mL, CH_3COOH (2M) = 750 mL et H_2O = 4050 mL

Exercice 4 :

On veut titrer 10 cm³ de solution d'hydroxyde de potassium (KOH) 0,75 M, par l'acide perchlorique (HClO₄) 0,5 M.

(1) Ecrire l'équation de la réaction (ou équation de dosage).

(2) Sachant que le degré d'avancement X de la réaction est donné par la relation suivante : $n^{\circ}_{HClO_4} = X \cdot n^{\circ}_{KOH}$ avec $n^{\circ}_{HClO_4}$ et n°_{KOH} sont les nombres de HClO₄ et KOH mis en présence, déterminer les expressions du pH en fonction de X, pour X = 0 ; 0 < X < 1 ; X = 1 et X > 1.

(3) Calculer le pH de chacune des solutions obtenues après addition de : 0 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20 cm³ de HClO₄, et en tenant compte de la variation du volume de la solution.

On titre une base forte KOH, par un acide fort HClO₄.

(1) Equation de la réaction ou équation du dosage:



Ou : $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$

- (2)** V_{KOH} (en cm³) : Volume initial de KOH
 C_{KOH} (en molarité): Concentration de KOH
 V_{HClO_4} (en cm³) : Volume de la solution de HClO₄ ajouté
 C_{HClO_4} (en molarité) : Concentration de la solution de HClO₄

$$n^{\circ}_{KOH} = V_{KOH} \cdot C_{KOH} = 10,0 \cdot 0,75 = 7,5 \text{ mmol} \quad (I)$$

$$n^{\circ}_{HClO_4} = V_{HClO_4} \cdot C_{HClO_4} = (0,5 \cdot V_{HClO_4}) \text{ mmol} \quad (II)$$

$$n^{\circ}_{HClO_4} = X \cdot n^{\circ}_{KOH} \quad (III)$$

D'après (I), (II) et (III): $V_{HClO_4} \cdot 0,5 = X \cdot 7,5$

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{KOH}} + V_{\text{HClO}_4} = 10 + V_{\text{HClO}_4}$$

Calcul du pH :

X = 0 (au point de départ) :

La solution contient KOH à la concentration C_{KOH}

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{KOH}} = 14 + \log 0,75 = 13,87$$

0 < X < 1 (entre le point de départ et le point d'équivalence) : $n_{\text{KOH}} = n^{\circ}_{\text{KOH}} - n^{\circ}_{\text{HClO}_4}$

La solution contient KOH en excès et KClO₄ (sel neutre) $\Rightarrow$ KOH fixe le pH.

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{KOH}} = 14 + \log (n_{\text{KOH}} / V_T)$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{n^{\circ}_{\text{KOH}} - n^{\circ}_{\text{HClO}_4}}{V_T} = 14 + \log \frac{7,5 - (0,5 \times V_{\text{HClO}_4})}{V_T} = 14 + \log \frac{7,5(1 - X)}{V_T}$$

X = 1 (au point d'équivalence) :

La solution contient KClO₄ (sel neutre) à la concentration $C = 0,75 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 7$

X > 1 (après le point d'équivalence) : $n_{\text{HClO}_4} = n^{\circ}_{\text{HClO}_4} - n^{\circ}_{\text{KOH}}$

La solution contient HClO₄ en excès en présence de KClO₄ (sel neutre) $\Rightarrow$ HClO₄ fixe le pH.

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HClO}_4} = -\log \frac{n_{\text{HClO}_4}}{V_T} = -\log \frac{n^{\circ}_{\text{HClO}_4} - n^{\circ}_{\text{KOH}}}{V_T} = -\log \frac{(0,5 \times V_{\text{HClO}_4}) - 7,5}{V_T} = -\log \frac{7,5(X - 1)}{V_T}$$

(3) Les pH calculés pour différentes valeurs du degré d'avancement X de la réaction, sont reportés dans le tableau suivant :

V_{HClO_4}	X	$V_T(\text{cm}^3)$	pH
0	0	10	13,87
2,5	0,167	12,5	13,7
5	0,333	15	13,52
10	0,666	20	13,1
15	1	25	7
20	1,33	30	1,08

Je vous prie de bien vouloir me faire part de vos remarques

Pr. Ibn Toumert Lançar