

# Corrigé TP Distanciel 1

## Acide fort / Base forte

1. On a l'équation support :  $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) = 2H_2O(l)$ .
2.  $K^0 = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$  à température ambiante. Cette réaction est donc bien totale ( $K^0 > 10^4$ ).
3. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques. Alors :

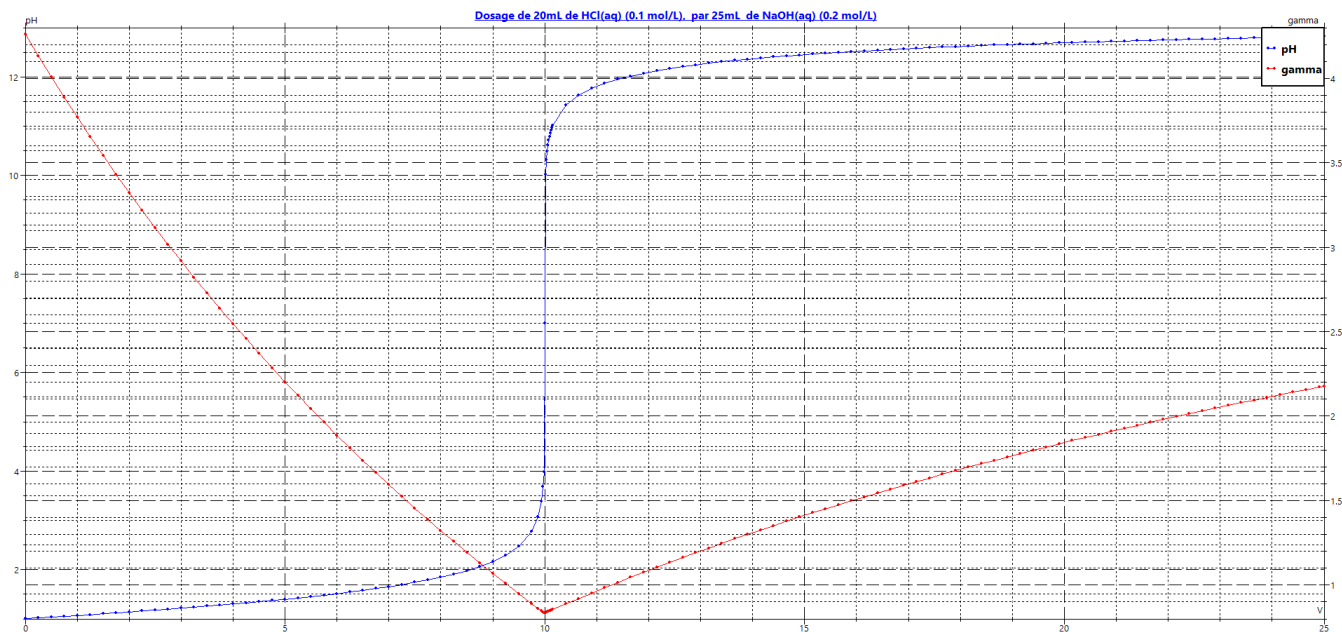
$$\frac{n(H_3O^+)_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(HO^-)_{\text{équivalence}}}{1} \text{ soit } c_1V = c_2V_{eq}$$

On déduit :  $V_{eq} = \frac{c_1}{c_2}V = 10 \text{ mL}$ .

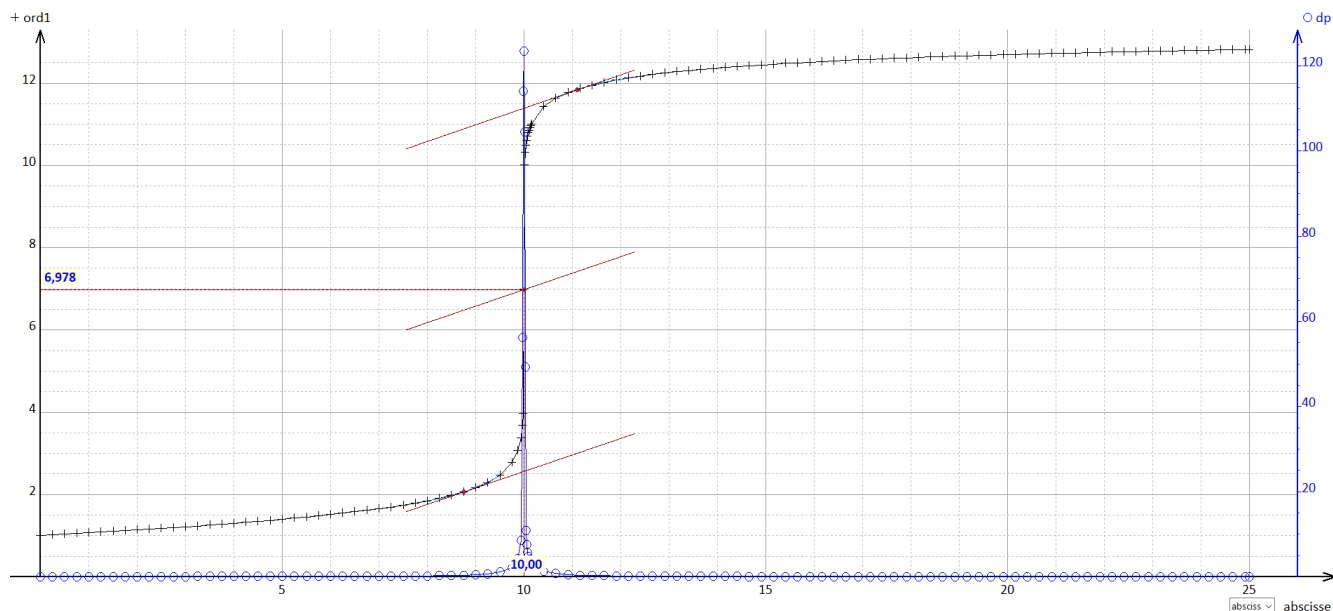
A l'équivalence, on a une solution uniquement composée de l'eau ampholyte donc :

$$pH_{eq} = \frac{1}{2}(pK_{A,1} + pK_{A,2}) = 7$$

4. On obtient le tracé suivant :



5. Le volume à l'équivalence se repère, en pH-métrie, à l'aide de la méthode des tangentes ou de la méthode de la dérivée. Cela se fait très bien à l'aide du logiciel Regressi :



On trouve donc  $V_{eq} = 10$  mL comme attendu et on a  $pH_{eq} = 7$  comme attendu.

6. A l'aide de la courbe de la conductivité, on repère l'équivalence au moment de la rupture de pente soit à  $V = 10$  mL.

7. On dose  $HCl$  ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ) par  $NaOH$  ( $Na^+$ ,  $HO^-$ ).

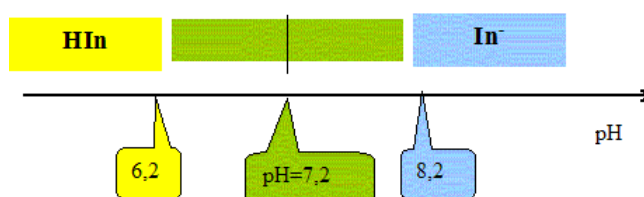
- Avant l'équivalence  $H_3O^+$  disparaît et  $Na^+$  apparaît lorsqu'on introduit la soude. Le  $HO^-$  introduit est directement éliminé au contact de  $H_3O^+$ . Or  $\gamma(Na^+) < \gamma(H_3O^+)$  donc la conductivité diminue.
- Après équivalence, il n'y a plus de  $H^+$  donc les  $HO^-$  introduits restent en solution et la conductivité augmente fortement avec l'ajout de soude qui apporte des  $HO^-$  et des  $Na^+$ . Malgré tout, la pente reste plus faible (en valeur absolue) car la conductivité des ions  $H_3O^+$  est supérieure à la somme des conductivités de  $HO^-$  et  $Na^+$ .

8. On a un pH initial qui vaut 1. Dans le cours, pour un acide fort, on a la relation  $pH = pC$  donc avec  $c_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  on a bien  $pH = 1$ .

9. Le pH final est aux alentours de 12.8. Après l'équivalence, pour  $V = 25$  mL, on a une solution de soude qui est une base forte. On peut alors utiliser la relation  $pH = pK_e - pC$ . Avec  $c_2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ , on devrait tendre vers un  $pH = 13.3$ . La différence est due au facteur de dilution de la soude.

En effet, lorsque  $V = 25 \text{ mL}$ , on a  $[HO^-] = \frac{c_2(25 - V_{eq})}{20 + 25} = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui conduit à un pH de  $pH = 12.8$  ce qui est cohérent avec la simulation.

10. Avec un pH à l'équivalence de 7, on peut utiliser le BBT.



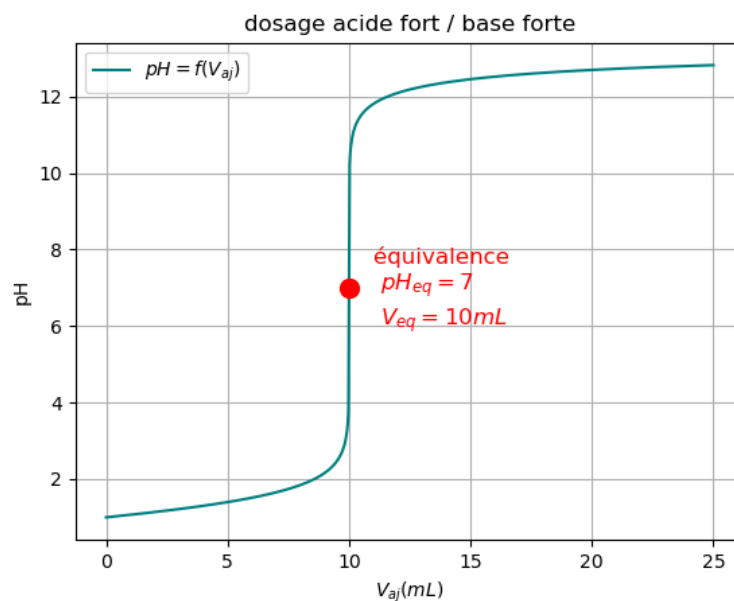
11. On réalise le tableau d'avancement en mol car le volume varie :

	$H_3O^+$	$HO^-$	$2H_2O$
Avant équivalence	$c_1V - c_2V_{aj}$	$\epsilon \rightarrow 0$	solvant
équivalence	$\epsilon \rightarrow 0$	$\epsilon \rightarrow 0$	solvant
Après équivalence	$\epsilon \rightarrow 0$	$c_2(V_{aj} - V_{eq})$	solvant

12. On a alors :

- Avant équivalence :  $pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^0} = -\log \frac{c_1V - c_2V_{aj}}{V + V_{aj}}$ .  
**Attention : ne pas oublier le facteur de dilution**
- Comme on l'a vu, à équivalence,  $pH = 7$
- Après équivalence, on a  $pOH = -\log \frac{[HO^-]}{C^0} = -\log \frac{c_2(V_{aj} - V_{eq})}{V + V_{aj}}$  et  $pH = 14 - pOH = 14 + \log \frac{c_2(V_{aj} - V_{eq})}{V + V_{aj}}$

13. On obtient le tracé suivant :

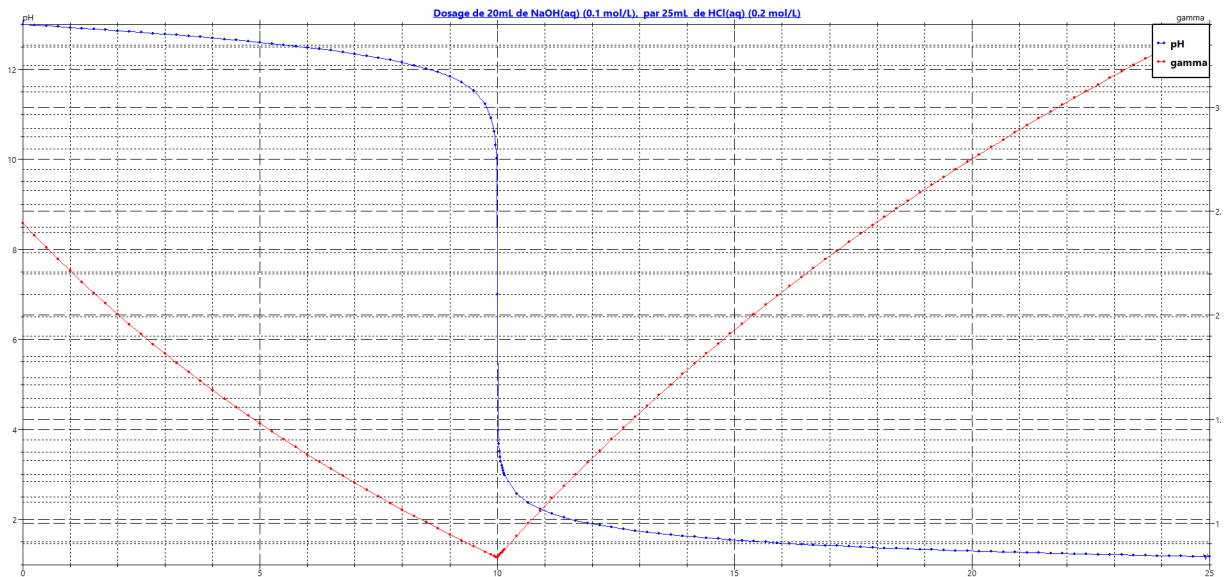


## Base forte / Acide fort

14. Sans calcul, on s'attend à une courbe similaire mais partant des pH élevés pour descendre dans les pH faibles avec :

- Avant équivalence : on a une solution de base forte donc  $pH = pK_e - pC = 13$
- A l'équivalence :  $pH = 7$
- Après équivalence : on a une solution d'acide fort donc le  $pH$  tend vers  $pH = pC = 0.7$  en omettant le facteur de dilution.

15. On obtient la simulation suivante :



## Acide faible / Base forte

16. On a la réaction :  $CH_3COOH(aq) + HO^- = CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$ .

17. On a :

$$K^0 = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} C^0}{[CH_3COOH]_{eq} [HO^-]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)}{K_e} = 10^{14-4.8} = 10^{9.2}$$

La réaction est bien totale.

18. Comme précédemment, à l'équivalence on a :

$$\frac{n(CH_3COOH)_{dosé}}{1} = \frac{n(HO^-)_{équivalence}}{1} \text{ soit } c_1 V = c_2 V_{eq}$$

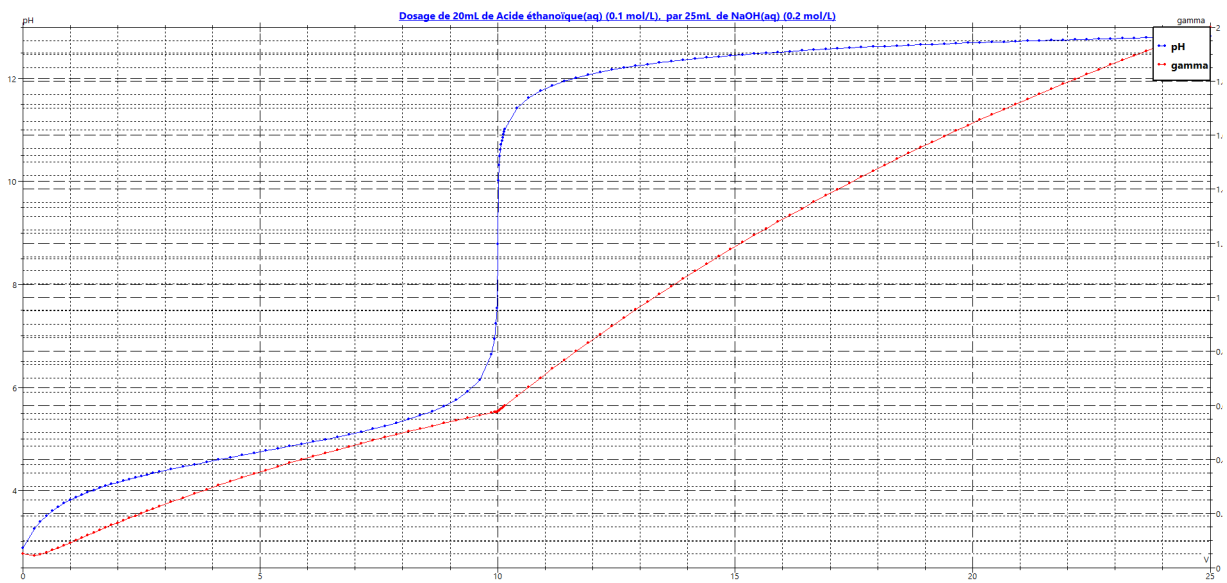
On trouve de nouveau  $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ .

Par contre, à l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques et sont tous les deux consommés donc on se retrouve avec une solution de  $CH_3COO^-$  qui est une base faible. On peut alors estimer le pH à l'aide de la formule de cours :

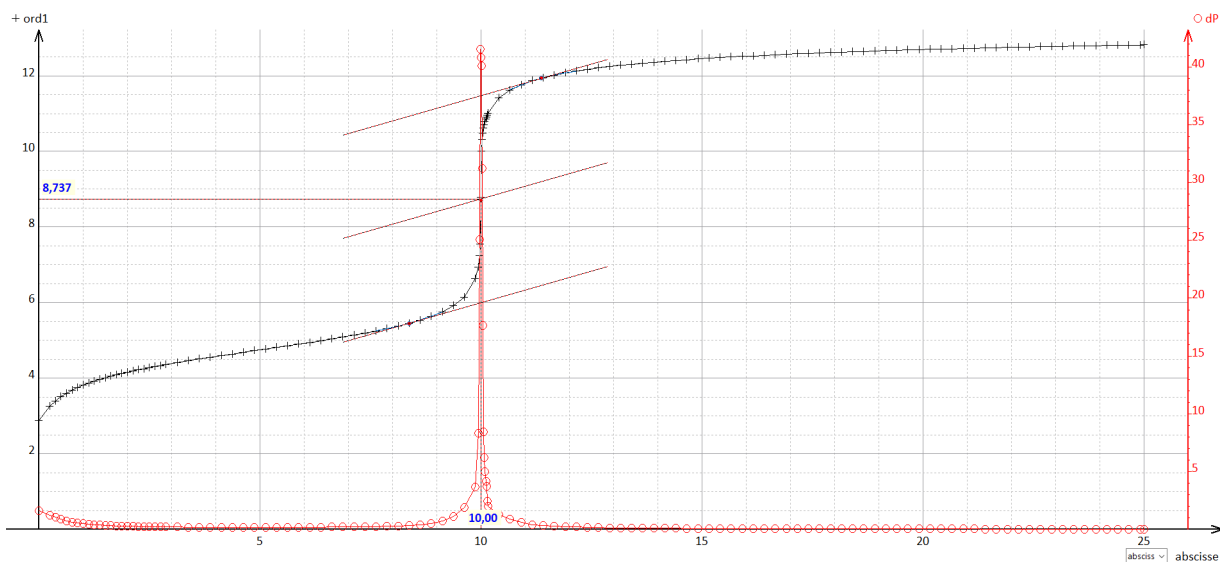
$$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pK_e - pC)$$

Où  $pC = -\log \frac{[CH_3COO^-]}{C^0}$  et  $[CH_3COO^-]_{équivalence} = \frac{c_1 V}{V + V_{eq}} = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On estime alors le pH :  $pH_{eq} = 8.8$ .

19. On obtient l'allure suivante :



20. On obtient la construction suivante :



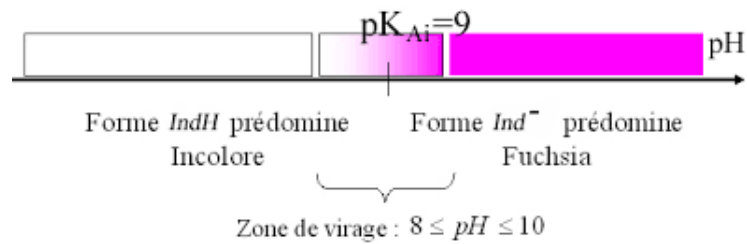
On a bien  $V_{eq} = 10 \text{ mL}$  et  $pH_{eq} = 8.7$  ce qui est cohérent avec notre estimation.

21. Pour ce dosage, la conductivité augmente avant équivalence et elle augmente plus fortement après équivalence. On repère toujours l'équivalence à la rupture de pente de conductivité.
  - Avant équivalence : le  $CH_3COOH$  disparaît mais ce n'est pas un ion donc il n'intervient pas dans la conductivité.  $HO^-$  est éliminé au contact de  $CH_3COOH$  mais on forme du  $CH_3COO^-$  et la soude apporte des ions  $Na^+$  donc la conductivité augmente.
  - Après équivalence : on ajoute un excès de soude  $Na^+$ ,  $HO^-$  donc la conductivité augmente fortement.
22. Comme vu dans la question 18,  $pH_{eq} = 8.8$ .
23. Avant ajout de soude, on a une solution d'acide faible ( $CH_3COOH$ ). On peut estimer le pH à l'aide de la formule de cours :  $pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC) = 2.9$ .
24. Après un large excès de soude, on a une solution de base forte. Comme pour le premier dosage, le pH va tendre vers 12.8.

25. A la demi-équivalence ( $V = 5 \text{ mL}$ ), on lit un pH de 4.7 environ.

En fait, on a  $pH(\text{demi-équivalence}) = pK_A$ . C'est un résultat très important à retenir.

26. On pourrait utiliser la phénolphtaléine.



27. On a  $pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

	$CH_3COOH$	$HO^-$	$CH_3COO^-$	$H_2O$
Avant équivalence	$c_1V - c_2V_{aj}$	$\epsilon \rightarrow 0$	$C_2V_{aj}$	solvant
équivalence	$\epsilon \rightarrow 0$	$\epsilon \rightarrow 0$	$C_2V_{eq}$	solvant
Après équivalence	$\epsilon \rightarrow 0$	$c_2(V_{aj} - V_{eq})$	$C_2V_{aj}$	solvant

29. On a alors :

- Avant équivalence :  $pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_A + \log \frac{C_2V_{aj}}{c_1V - c_2V_{aj}}$
- A l'équivalence :  $pH = 8.8$  (questions précédentes)
- Après équivalence :  $[HO^-] = \frac{c_2(V_{aj} - V_{eq})}{V + V_{aj}}$  et donc  $pH = 14 - pOH = 14 + \log \frac{c_2(V_{aj} - V_{eq})}{V + V_{aj}}$

30. On obtient le tracé suivant :

