

Interrogation N°2 de Chimie des Solutions

Calculer le pH des mélanges suivants :

- 1) Mélange de 20 ml HCl 0.5 mol/L avec 60 ml CH₃COOH 0.05 mol/L.
- 2) Mélange de 20 ml HCl 0.5 mol/L avec 9 ml NaOH 1 mol/L.
- 3) Mélange de 25 ml HCOOH 0.1 mol/L avec 50 ml de CH₃COOH 10⁻² mol/L.
- 4) Mélange de volumes égaux de 0.2 mol/L de NH₃ et de 0.2 mol/L de NH₄Cl

Données: pKa (HCOOH/HCOO⁻) = 3.8.

pKa (CH₃COOH/CH₃COO⁻) = 4.8.

pKa (NH₄⁺/NH₃) = 9,2.

calcul du PH des mélanges :

- ① Mélange de 20 mL HCl 0,5 M avec 60 mL CH_3COOH 0,05 M
 $\text{PK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

HCl Acide Fort

CH_3COOH Acide Faible car $0 < \text{PK}_a < 14$.

donc Mélange Acide Fort et Acide Faible

calcul des concentrations de chaque Acide après mélange.

$$[\text{HCl}]' = C_1' \quad \left| \quad \begin{array}{l} V_1 = \text{Volume HCl} = 20 \text{ mL} \\ V_2 = \text{Volume } \text{CH}_3\text{COOH} = 60 \text{ mL} \end{array} \right.$$

$$\text{on a } C_1 V_1 = C_1' V_1' \Rightarrow C_1' = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,5 \cdot 20}{20 + 60} = 0,125 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]' = C_2'$$

$$C_2 V_2 = C_2' V_2' \Rightarrow C_2' = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,05 \cdot 60}{20 + 60} = 0,0375 \text{ M}$$

$C_1' > C_2' \Rightarrow$ on néglige l'acide Faible devant l'acide Fort

Le PH est celui d'un Acide Fort

$$\text{PH} = -\log C_1' \quad \text{si } \text{PH} \leq 6,5$$

$$\text{PH} = -\log 0,125 = 0,9 \leq 6,5$$

- ② Mélange de 20 mL de HCl 0,5 mol/L avec 9 mL de NaOH 1 mol/L

HCl Acide Fort

NaOH Base Forte

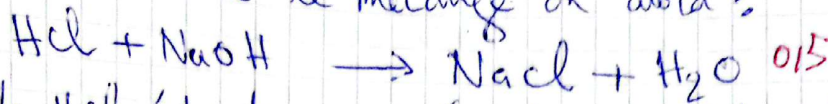
Mélange Acide Fort et Base Forte

calcul du nombre de moles de chaque constituant avant mélange

$$n_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ L} \cdot 0,5 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mols HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} = 0,009 \text{ L} \cdot 1 \text{ mol/L} = 0,009 \text{ mols NaOH}$$

lorsqu'on réalise le mélange on aura :



L'acide HCl étant en excès, la totalité de NaOH sera consommée par le HCl pour former le sel NaCl.

donc 0,009 moles de NaOH vont consommer 0,009 moles de HCl selon la réaction précédente et il reste en solution $0,01 - 0,009 = 0,001$ moles de HCl qui n'ont pas été neutralisés 0,5

Le volume totale de la solution = $20\text{ml} + 9\text{ml} = 29\text{ml}$

La nouvelle concentration en HCl est : $C'_1 = \frac{0,001}{0,029\text{L}} = 0,034\text{M}$ 0,5
Le pH de la solution mélange est celui de HCl - Acide Fort.

$$\text{pH} = -\log C'_1 \quad \text{si } \text{pH} \leq 6,5 \quad 0,5$$

$$\text{pH} = -\log 0,034 = 1,46 \leq 6,5 \quad 0,5$$

2

③ Mélange de 25 ml HCOOH 0,1 M et 50 ml CH_3COOH 10⁻² M.

$$\text{pK}_{a1}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$$

$$\text{pK}_{a2}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

Mélange de deux acides Faibles.

on a : $\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 4,8 - 3,8 = 1 < 2$ aucun Acide ne domine, donc 0,5

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) - (\log C'_1 + \log C'_2) \quad 0,5$$

$$\text{si } \text{pH} \leq 6,5; \text{pH} \leq \text{pK}_{a1} - 1 \text{ et}$$

$$\text{pH} \leq \text{pK}_{a2} - 1$$

calcul de C'_1 et C'_2

C'_1 : conc de HCOOH après mélange

$$C'_1 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 25}{25 + 50} = 0,033\text{M} \quad 0,5$$

$$c_2' = \frac{C_2 V_2}{V_t} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 + C_2 V_2} = \frac{10^{-2} \cdot 50}{75} = 0,0066 \text{ M} \quad (0,5)$$

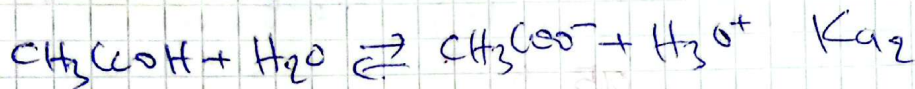
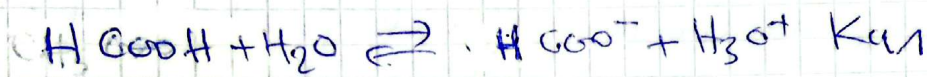
$$pH = \frac{1}{2} \left[(pK_{a1} + pK_{a2}) - (\log C_1' + \log C_2') \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[(3,8 + 4,8) - (\log 0,033 + \log 0,0066) \right]$$

$$= 6,12$$

$$\underbrace{pH < 6,5}_{\text{Vérifiée}} \quad \text{et} \quad \underbrace{pH > pK_{a1}-1}_{\text{pas vérifiée}} \quad \text{et} \quad \underbrace{pH > pK_{a2}-2}_{\text{pas vérifiée}}$$

approximation non vérifiée; on doit retrancher la concentration des H_3O^+ dans le mélange 0,5



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH] - x} \quad (0,5)$$

$$K_{a2} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH] - x} \quad (0,5)$$

Acide Faible (peu dissocié on néglige x devant l'Acide Faible)



Electroneutralité;

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

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

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

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} \Rightarrow [HCOO^-] = \frac{K_{a1} [HCOOH]}{[H_3O^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{K_{a2} [CH_3COOH]}{[H_3O^+]}$$

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

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

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} [HCOOH] + K_{a2} [CH_3COOH]} \quad (0.15)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-3.8} \cdot 0.033 + 10^{-4.8} \cdot 0.0066} = 0.0023 \text{ mol/l}$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg (0.0023) = 2.638 \quad (0.15)$$

- ④ Mélange de volumes égaux de 0.2 M de NH_3 et 0.2 M de NH_4Cl c'est un mélange équimolaire d'Acide Faible (NH_4^+) et de sa base conjuguée (NH_3). c'est un mélange tampon. (0.15)

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \quad (1)$$

$$[NH_3] = [NH_4^+] \text{ et } [NH_3]' = [NH_4^+]' \text{ après mélange} \quad (1)$$

$$\text{donc } pH = pK_a + \lg 1 ; pH = pK_a$$

$$pH = 9.2 \quad (1)$$

4

