

## TD SA4 correction.

### Exercice 1

Q1. Les différents  $pK_a$  sont tous compris entre 3,04 et 6,41 donc ils ne sont pas suffisamment séparés pour donner des sauts de pH individuels.



$$K_r = \frac{[A^-] c^0}{[AH][HO^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c^0} \frac{c^0}{[H_3O^+][HO^-]}$$

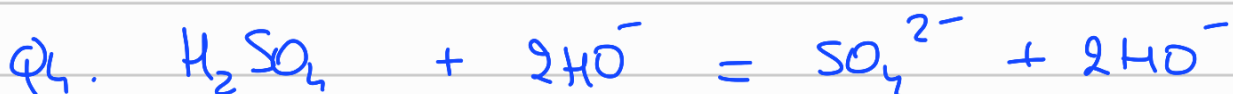
$$K_r = \frac{K_a}{K_e} = 10^{10} \gg 1$$

Q3.  $V_{eq} = 10,5 \text{ mL}$

d'après l'équation-bilan, à l'équivalence

$$C_0 V_e = n \cdot V \Rightarrow n = \frac{C_0 V_e}{V}$$

AN:  $n = 105 \text{ mmol} \Rightarrow$  commercialisable.



A l'équivalence  $n_{ac.s.} = \frac{n_{HO^-}}{2}$

$$m = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{n_{\text{NO}^-}}{2} = 5,14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{QS. } m' = n(\text{ac.t.}) \frac{n_{\text{NO}^-}}{2} = 7,87 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Exercice 2 :



$$K = \frac{1}{K_c} = 10^{14} \Rightarrow \text{la réaction peut \u00eatre consid\u00e9r\u00e9e comme totale}$$

Q2 . Il faut d\u00e9terminer la concentration initiale en  $\text{HO}^-$  dans la solution.  
Pour cela on utilise le r\u00e9sultat du titrage : \u00e0 l'\u00e9quivalence les r\u00e9actifs ont \u00e9t\u00e9 apport\u00e9s dans les proportions stoechiom\u00e9triques donc

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ vers\u00e9s}} = n_{\text{HO}^- \text{ i}}$$

$$cV_{\text{eq}} = c_0 V_0 \Rightarrow c_0 = \frac{cV_{\text{eq}}}{V_0}$$

On lit le volume \u00e9quivalent \u00e0 l'abscisse de la rupture de pente de la courbe :  
 $V_{\text{eq}} = 1,0 \text{ mL}$

$$\Rightarrow c_0 = \frac{0,50 \times 1,0}{100} = \underline{\underline{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

pH d'une solution de base forte :  $[H_3O^+] = \frac{K_e \cdot c^2}{[HO^-]}$

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{K_e \cdot c^2}{c_0}\right) = 14 + \log(5 \cdot 10^{-3}) = \underline{\underline{11,7}}$$

Q3. \* Avant l'équivalence : le réactif limitant est  $H_3O^+$ . Chaque ion  $H_3O^+$  ajouté consomme un ion  $HO^-$  et ajoute un ion  $Cl^-$ . Cela revient à remplacer un ion  $HO^-$  par un ion  $Cl^-$ . Or  $\lambda_{Cl^-} < \lambda_{HO^-}$ , la conductivité diminue.

\* Après l'équivalence : les ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$  ajoutés ne font que s'accumuler sans consommation d'autres ions  $\Rightarrow$  la conductivité de la solution augmente.

Q4. le pH initial vaut 11,7 ( $\rightarrow$  Q2).

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$$

$\Rightarrow$  Dans la 1<sup>ère</sup> partie du titrage  $[HO^-] = \frac{c_0 V_0 - cV}{V_0 + V}$

$$pH = -\log \frac{K_e \cdot (V_0 + V)}{c_0 V_0 - cV}$$

Or  $V \ll V_0$  donc

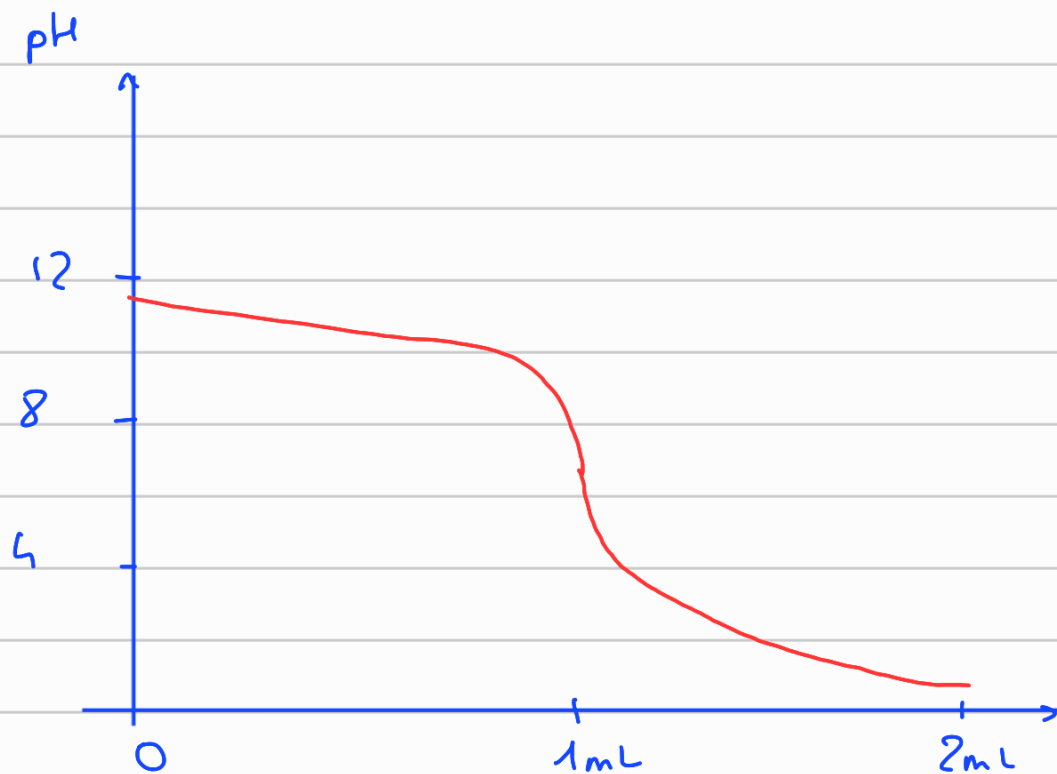
$$pH \approx -\log \frac{K_e}{c_0 V_0 - cV}$$

$$\text{AN: } \text{pH} = -\log \left[ \frac{10^{-15}}{5 \cdot 10^{-4} - 0,5V} \right]$$

⇒ Dans la 2<sup>ème</sup> partie du titrage  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_0(V - V_{\text{eq}})}{V_0 + V}$

$$\text{pH} = -\log \frac{c_0(V - V_{\text{eq}})}{V_0 + V} \approx -\log \frac{c_0(V - V_{\text{eq}})}{V_0}$$

$$\text{AN: } \text{pH} = -\log (5(V - 10^{-3}))$$



à l'équivalence  $\text{pH} = 7$  car  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$   
(autoprotolyse de l'eau).

