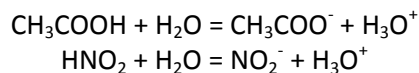


CORRECTION TD DE pH-METRIE

Exercice 1

1) On a un mélange d'acides faibles. Pour avoir le pH, il suffit de déterminer $[H_3O^+]$:
Les deux équations de ces acides dans l'eau sont :



Attention : Pensez à bien recalculer les concentrations des différentes espèces présentes, nous avons un mélange de deux solutions ($V_{tot} = V_{CH_3COOH} + V_{HNO_2}$):

$$\begin{aligned}C_1 &= (C_{CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH}) / V_{tot} \\C_2 &= (C_{HNO_2} \cdot V_{HNO_2}) / V_{tot}\end{aligned}$$

D'après l'équation de conservation des charges, on a $[H_3O^+] = [CH_3CO_2^-] + [NO_2^-]$ (1)

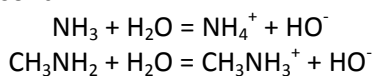
Considérant ces 2 acides comme faibles, on peut écrire $C_1 - x_1 \approx C_1$ et $C_2 - x_2 \approx C_2$. Ainsi :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \approx \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{C_1} \text{ et donc } [CH_3CO_2^-] = \frac{K_{a1} \cdot C_1}{[H_3O^+]}$$

$$\text{De même : } [NO_2^-] = \frac{K_{a2} \cdot C_2}{[H_3O^+]} \text{ et ainsi on résout l'équation (1) qui devient : } [H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \cdot C_2}{[H_3O^+]}$$

On trouve, après application numérique, $[H_3O^+] = 4,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc **pH = 2,40**.

2) On a un mélange de bases faibles. Pour avoir le pH, il suffit de déterminer $[HO^-]$:
Les deux équations de ces bases dans l'eau sont :



D'après l'équation de conservation des charges, on a $[HO^-] = [CH_3NH_3^+] + [NH_4^+]$ (1)

Considérant ces 2 bases comme faibles, on peut écrire $C_1 - x_1 \approx C_1$ et $C_2 - x_2 \approx C_2$. Ainsi :

$$K_{b1} = \frac{[HO^-][NH_4^+]}{[NH_3]} \approx \frac{[HO^-][NH_4^+]}{C_1} \text{ et donc } [NH_4^+] = \frac{K_{b1} \cdot C_1}{[HO^-]}$$

$$\text{De même : } [CH_3NH_3^+] = \frac{K_{b2} \cdot C_2}{[HO^-]} \text{ et ainsi on résout l'équation (1) qui devient : } [HO^-] = \frac{K_{b1} \cdot C_1}{[HO^-]} + \frac{K_{b2} \cdot C_2}{[HO^-]}$$

On trouve, après application numérique, $[HO^-] = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc **pH = 11,6**.

3) On a un mélange acide fort-acide faible : l'acide fort impose le pH.

$$\text{Donc } pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{30 \times 0,1}{70}\right) = 1,37$$

En toute rigueur, il aurait fallu considérer les 2 équilibres : celui de l'acide fort et celui de l'acide faible. En faisant les bilans de matière, on aurait remarqué que l'acide faible libère très peu d'ions H_3O^+ comparé à l'acide fort. L'acide faible contribue donc très peu au pH.

4) On a un mélange d'un acide faible avec une base forte : il y a réaction :

	CH_3CO_2H +	HO^- =	$CH_3CO_2^-$ +	H_2O
El	$9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0	Excès
Equilibre	$5 \cdot 10^{-2}$	ϵ	$4 \cdot 10^{-2}$	Excès

Ici H_3O^+ n'apparaît pas. L'autoprotolyse de l'eau indique qu'il y en a. Mais on ne connaît pas leur concentration.

Utilisons plutôt la formule de Henderson : $pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,74 + \log \frac{4 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 4,64$.

5) On a un mélange d'un acide fort avec une base faible : il a réaction :

	NH_3 +	H_3O^+ =	NH_4^+ +	H_2O
El	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0	Excès
Equilibre	ε	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	Excès

Ici on peut utiliser $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (6,5 \cdot 10^{-3}) = 2,19$.

On aurait pu utiliser la formule de Henderson, mais cela nous aurait obligé à calculer ε : trop long.

6) On a un mélange de base forte et de base faible. Comme au 3) on néglige la base faible face à la base forte, qui

impose le pH : $pH = 14 + \log [HO^-] = 14 + \log \left(\frac{25 \times 0,1}{35} \right) = 12,85$

7) On mélange une polybase avec un acide fort. Il se produit deux réactions successives :

1 ^{ère} réaction	CO_3^{2-} +	H_3O^+ =	HCO_3^- +	H_2O
El	0,15	0,24	0	Excès
Equilibre	ε	0,09	0,15	Excès

2 ^{ème} réaction	HCO_3^- +	H_3O^+ =	H_2CO_3 +	H_2O
El	0,15	0,09	0	Excès
Equilibre	0,06	ε'	0,09	Excès

Formule de Henderson : $pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 6,4 + \log \frac{0,06}{0,09} = 6,22$.

8) On mélange un polyacide avec une base forte. Il se produit deux réactions successives :

1 ^{ère} réaction	H_3PO_4 +	HO^- =	$H_2PO_4^-$ +	H_2O
El	$7,6 \cdot 10^{-2}$	0,12	0	Excès
Equilibre	ε	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	Excès

2 ^{ème} réaction	$H_2PO_4^-$ +	HO^- =	HPO_4^{2-} +	H_2O
El	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0	Excès
Equilibre	$3,1 \cdot 10^{-2}$	ε'	$4,5 \cdot 10^{-2}$	Excès

Formule de Henderson : $pH = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,2 + \log \frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{3,1 \cdot 10^{-2}} = 7,36$.

9) On mélange un acide faible avec une base forte : il y a réaction :

	NH_4^+ +	HO^- =	NH_3 +	H_2O
El	0,8	0,5	0	Excès
Equilibre	0,3	ε	0,5	Excès

Formule de Henderson : $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,2 + \log \frac{0,5}{0,3} = 9,42$.

Exercice 2

1)

- Le pH-mètre mesure une ddp entre deux électrodes : une en verre dont le potentiel dépend de $[H_3O^+]$, et une électrode de référence de potentiel constant (calomel saturé généralement).
- Deux réactions de dosage :

$$1/ H_2SO_3 + HO^- = HSO_3^- + H_2O$$

$$2/ HSO_3^- + HO^- = SO_3^{2-} + H_2O$$

On dose successivement les deux acidités de l'acide sulfureux, de $pK_a = 2,0$ et $7,2$:

- H_2SO_3 du couple H_2SO_3/HSO_3^- est un acide dit faible ($pK_{a1} > 0$), mais son pK_a relativement faible ($pK_a < 3$) nous montre qu'il se dissocie d'une façon non négligeable dans l'eau.
- HSO_3^- du couple HSO_3^-/SO_3^{2-} est lui aussi un acide faible, mais son pK_a supérieur à pK_{a1} nous indique qu'il est bien plus faible que H_2SO_3 .

La réaction de ces deux acides avec HO^- est totale (les deux $\Delta pK_a \geq 3$).

A la 1^{ère} équivalence : $n(HO^- \text{ ajoutés}) = n(H_2SO_3 \text{ initial})$ donc : $V_{\text{eq1}} = \frac{C_a \cdot V_a}{C_b} = 5,0 \text{ cm}^3$ ou mL.

Comme on dose un diacide, la 2^{ème} équivalence est telle que $V_{\text{eq2}} = 2 \cdot V_{\text{eq1}} = 10,0 \text{ cm}^3$.

- $V_b = 0,0 \text{ cm}^3$: solution aqueuse à l'équilibre d' H_2SO_3 (couple H_2SO_3/HSO_3^- de $pK_a = 2$):

	H_2SO_3 +	H_2O =	HSO_3^- +	H_3O^+
El	C_a	Excès	0	0
Equilibre	$C_a - x$	Excès	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x} \text{ d'où, après résolution, } x = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Donc } \text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log x = 1,75.$$

- $V_b = 2,5 \text{ cm}^3$: l'acide réagit avec les ions hydroxyde :
 $C_a \cdot V_a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $C_b \cdot V_b = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Dosage	H_2SO_3 +	HO^- =	HSO_3^- +	H_2O
El	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	0	Excès
Equilibre	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	ϵ	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	Excès

Attention : nous avons un changement de volume, il faut donc recalculer les concentrations des espèces présentes en fonction de ce changement :

$$\text{On a ainsi obtenu une solution constituée de } H_2SO_3 : [H_2SO_3] = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{(10 + 2,5) \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et de } HSO_3^- : [HSO_3^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{(10 + 2,5) \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ces deux espèces se mettent en équilibre dans l'eau :

Mise à l'équilibre	H_2SO_3 +	H_2O =	HSO_3^- +	H_3O^+
El	0,02	Excès	0,02	0
Equilibre	$0,02 - x$	Excès	$0,02 + x$	x

$$K_a = \frac{x(0,02 + x)}{0,02 - x} \text{ d'où } x = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et donc } \text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log x = 2,25.$$

Remarque : on est à la ½ équivalence de la 1^{ère} réaction de dosage. On n'a pas pour autant $\text{pH} = pK_{a1}$, car l'acide n'est pas assez faible.

- $V = 5,0 \text{ cm}^3$: c'est la 1^{ère} équivalence. L'espèce majoritaire est donc HSO_3^- : ampholyte qui intervient dans 3 équilibres :
 - $2 \text{HSO}_3^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_3$ $K_1 = K_{a2} / K_{a1} = 10^{-5,2}$
 - $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_2 = K_{a2} = 10^{-7,2}$
 - $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HO}^-$ $K_3 = K_{b1} = K_e / K_{a1} = 10^{-12}$

On devrait en principe ne retenir que le 1^{er} équilibre (situation développée dans le cours), car il a la constante la plus élevée. Mais K_2 est assez proche ($\Delta K > 10^{-3}$). Il faut donc considérer les 2 premiers équilibres simultanément.

1 ^{er} équilibre	2HSO_3^-	=	SO_3^{2-}	+	H_2SO_3
El	$3,33 \cdot 10^{-2}$		0		0
Equilibre	$3,33 \cdot 10^{-2} - 2.x_1$		x_1		x_1

2 ^{ème} équilibre	HSO_3^-	+	H_2O	=	SO_3^{2-}	+	H_3O^+
El	$3,33 \cdot 10^{-2}$		Excès		0		0
Equilibre	$3,33 \cdot 10^{-2} - x_2$		Excès		x_2		x_2

Attention : Nous avons deux équilibres, mais nous sommes dans la même solution :

Le 1^{er} équilibre apporte x_1 de SO_3^{2-} ; le 2^{ème} équilibre apporte x_2 de SO_3^{2-} . Ainsi, $[\text{SO}_3^{2-}]_T = x_1 + x_2$.

Le 1^{er} équilibre fait disparaître $2.x_1$ de HSO_3^- ; le 2^{ème} équilibre fait disparaître x_2 de HSO_3^- .

Ainsi, $[\text{HSO}_3^-]_T = 3,33 \cdot 10^{-2} - 2.x_1 - x_2$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Le 1^{er} équilibre est caractérisé par la constante } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]_T \cdot [\text{SO}_3^{2-}]_T}{[\text{HSO}_3^-]_T^2} = \frac{x_1 \cdot (x_1 + x_2)}{(3,33 \cdot 10^{-2} - 2.x_1 - x_2)^2} \\ \text{Le 2^{ème} équilibre est caractérisé par la constante } K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_T \cdot [\text{SO}_3^{2-}]_T}{[\text{HSO}_3^-]_T} = \frac{x_2 \cdot (x_1 + x_2)}{3,33 \cdot 10^{-2} - 2.x_1 - x_2} \end{array} \right\}$$

C'est un système à résoudre. On trouve $x_1 = 7,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $x_2 = 2,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où, d'après la formule de Henderson appliquée à n'importe lequel des deux couples : **pH = 4,65**.

Remarque : pour simplifier le calcul, on peut considérer que $3,33 \cdot 10^{-2} - 2.x_1 - x_2 \approx 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, car les 2 constantes K_1 et K_2 sont très faibles, les équilibres sont très peu déplacés vers la droite.

- $V = 7,5 \text{ cm}^3$: on est à la ½ équivalence de la 2^{ème} réaction de dosage. Les calculs montrent dans ce cas que **pH = pK_{a2} = 7,2** car $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}]$ (HSO_3^- du couple $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ est un acide très faible avec $\text{pK}_{a2} = 7,2$, donc faiblement dissocié dans l'eau à l'équilibre).

On aurait pu raisonner comme pour $V = 2,5 \text{ cm}^3$ et refaire tout un bilan de matière, on aurait trouvé également **pH = 7,2**.

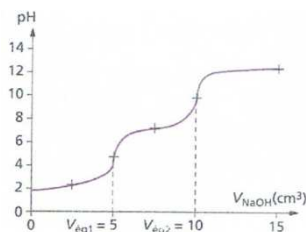
- $V = 10,0 \text{ cm}^3$: on est à la 2^{ème} équivalence : HSO_3^- a entièrement été transformé en SO_3^{2-} qui est donc majoritaire : solution aqueuse de base faible de concentration $c = (5 \cdot 10^{-4}) / (20 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

	SO_3^{2-}	+	H_2O	=	HSO_3^-	+	HO^-
El	$2,5 \cdot 10^{-2}$		Excès		0		0
Equilibre	$2,5 \cdot 10^{-2} - x$		Excès		x		x

$$K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{x^2}{2,5 \cdot 10^{-2} - x} \text{ d'où } [\text{HO}^-] = x \text{ et donc } \mathbf{pH = 14 + \log x. On trouve après calculs } \mathbf{pH = 9,8}.$$

- $V = 15,0 \text{ cm}^3$: on a un mélange de base forte en excès (HO^-) et de base faible (SO_3^{2-}). La base forte impose le pH. $[\text{HO}^-] = x = \frac{0,10 \cdot (15 - 10)}{15 + 10} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. D'où **pH = 14 + log x = 12,3**.

c. Voici la courbe tracée :



Remarque : On distingue bien les deux sauts de pH car pK_{a1} et pK_{a2} sont bien distincts.

- 2) La 1^{ère} acidité de l'acide sulfurique est forte. Sa 2^{ème} acidité et la 1^{ère} acidité de l'acide sulfureux sont moyennes. Les constantes de réactions sont trop proches pour que les espèces soient dosées séparément. Seule la 2^{ème} acidité de l'acide sulfureux est séparable des autres dans le dosage. La courbe de dosage ne présente que deux sauts de pH.

On attribue le 1^{er} au dosage de H_2SO_4 , de HSO_4^- et de H_2SO_3 .

H_2SO_4	+	HO^-	=	HSO_4^-	+	H_2O
HSO_4^-	+	HO^-	=	SO_4^{2-}	+	H_2O
H_2SO_3	+	HO^-	=	HSO_3^-	+	H_2O

Le second saut de pH correspond au dosage de HSO_3^- .

HSO_3^-	+	HO^-	=	SO_3^{2-}	+	H_2O
-----------	---	--------	---	-------------	---	--------

A la 1^{ère} équivalence : $n(HO^- \text{ ajouté}) = 2 \cdot n(H_2SO_4 \text{ initial}) + n(H_2SO_3 \text{ initial})$

A la 2^{ème} équivalence : $n(HO^- \text{ ajouté après la 1^{ère} équivalence}) = n(HSO_3^- \text{ formé}) = n(H_2SO_3 \text{ initial})$.

$$\left. \begin{aligned} C_b \cdot V_{eq1} &= 2 \cdot C_{H_2SO_4} \cdot V_0 + C_{H_2SO_3} \cdot V_0 \\ C_b \cdot (V_{eq2} - V_{eq1}) &= C_{H_2SO_3} \cdot V_0 \end{aligned} \right\}$$

On trouve $C_{H_2SO_4} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{H_2SO_3} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 3

- 1) La concentration initiale en acide est : $C_0 = m_1 / (M \cdot V) = 0,250 / (180 \times 0,200) = 6,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

	$C_9H_8O_4$	+	H_2O	=	$C_9H_7O_4^-$	+	H_3O^+
EI	$6,94 \cdot 10^{-3}$		Excès		0		0
Equilibre	$6,94 \cdot 10^{-3} - x$		Excès		x		x

$$K_a = \frac{x^2}{6,94 \cdot 10^{-3} - x} \text{ d'où } x = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Ainsi } \mathbf{pH = -\log x = 2,89.}$$

$$\alpha = \frac{[C_9H_7O_4^-]}{C_0} = \frac{x}{C_0} = 0,19 \text{ soit } \mathbf{19 \%}.$$

Inconvénient : solution relativement acide : attaque possible de la muqueuse de l'estomac.

- 2) Lors de la dissolution, l'acide le plus fort ($C_9H_8O_4$) réagit avec la base la plus forte (HCO_3^-) (tracer un axe de pK_a pour s'en convaincre). Concentration initiale en HCO_3^- : $[HCO_3^-] = m_2 / (M_2 \cdot V) = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a. $K = K_a / K_{a1} = 10^{2,9}$: considérée comme totale. Donc $C_9H_8O_4$ est limitant :

	$C_9H_8O_4$	+	HCO_3^-	=	$C_9H_7O_4^-$	+	CO_2, H_2O
EI	$6,94 \cdot 10^{-3}$		$1,79 \cdot 10^{-2}$		0		0
Equilibre	0				$6,94 \cdot 10^{-3}$		$6,94 \cdot 10^{-3}$

b. CO_2 est peu soluble dans l'eau : il se dégage : effervescence.

$$c. \quad pH = pK_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_d} \quad [\text{HCO}_3^-] = 1,79 \cdot 10^{-2} - 6,94 \cdot 10^{-3} = 10,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2]_d = ?$$

$$\text{Or, } (n_{\text{CO}_2})_T = n_{1(\text{aspirine})} = 6,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$= n_{\text{CO}_2,d} + n_{\text{CO}_2,g}$$

$$\text{Avec } n_{\text{CO}_2,g} = V_2/V_m = 0,02/24 = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\text{Ainsi, } n_{\text{CO}_2,d} = 5,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol et donc } [\text{CO}_2]_d = 6,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{Et donc } pH = 6,4 + \log \frac{10,93 \cdot 10^{-3}}{6,11 \cdot 10^{-3}} \approx 6. \text{ Solution moins acide : non agressive pour l'estomac.}$$

Exercice 4

1)

a. L'acide fort est dosé le 1^{er} : $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-) + (\text{Na}^+, \text{HO}^-) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$. La justification quantitative se fait par le calcul de la constante d'équilibre de chacune des réactions possibles (HO^- avec H_3O^+ : $K_1^0 = 10^{14}$ et HO^- avec CH_3COOH : $K_2^0 = 10^{14-4,8} = 10^{9,2}$).

b. Les ions H_3O^+ très conducteurs sont remplacés par les ions Na^+ moins conducteurs donc σ diminue quand V_b augmente.

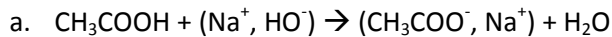
$$c. \quad \sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\text{Or, } [\text{Na}^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{100 + V_b} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} - C_b \cdot V_b}{100 + V_b} \text{ et } [\text{Cl}^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{100 + V_b}$$

$$\text{Ainsi la pente de la droite } \sigma = f(V_b) \text{ vaut : } p_1 = \frac{C_b}{100 + V_b} \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

Ici $V_b < 5 \text{ mL}$ donc $100 + V_b \approx 100$ donc p_1 est considéré comme constante : c'est bien une droite. De plus, comme $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ alors $p_1 < 0$: la droite est décroissante, σ diminue : en accord avec b).

2)



b. Les ions Na^+ et CH_3COO^- apparaissent dans la solution, donc σ augmente avec V_b .

3)

a. Le titrant (Na^+, HO^-) s'accumule dans le milieu.

b. Na^+ et HO^- apparaissent dans la solution, puisqu'ils sont ajoutés sans réagir. Comme $\lambda_{\text{HO}^-} \gg \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ alors σ augmente avec V_b avec une pente $p_3 > p_2 > 0$.

4)

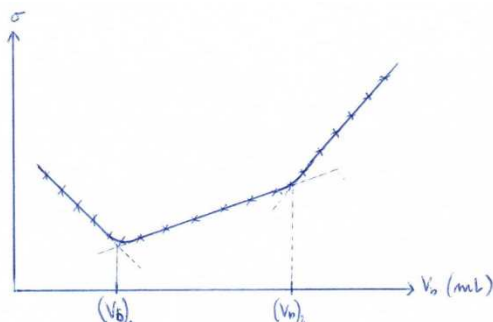
a. $(V_b)_1$ correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser l'acide fort.

$((V_b)_2 - (V_b)_1)$ correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser l'acide éthanóïque.

$$\text{Donc } (n_{\text{CH}_3\text{COOH}})_M = C_b \cdot ((V_b)_2 - (V_b)_1) = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol et donc } [\text{CH}_3\text{COOH}]_M = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

b. Pour fabriquer M, on a dilué 50 mL de vinaigre dans un litre de solution : on a dilué 20 fois. Donc $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{vinaigre}} = 20 \times 5,4 \cdot 10^{-2} = 1,08 \text{ mol.L}^{-1}.$

5)



- 6) Pour que la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$ s'applique.

Mais aussi pour que le volume de titrant versé soit négligeable devant le volume de la solution titrée et donc que la courbe $\sigma = f(V_b)$ comporte des segments de droite.

Exercice 5

1)

	4 NH_4^+ +	6 HCHO =	3 H_3O^+ +	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ +	3 H_2O
EI	$2 \cdot 10^{-3}$	Excès	0	0	Solvant
EF	ε	Excès	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	Solvant

Plutôt que de doser directement NH_4^+ en solution (à l'aide d'une base forte comme la soude), il est plus simple de doser des ions H_3O^+ . En effet, l'étude pH-métrique est plus simple ainsi. Donc pourquoi ne pas « transformer » les ions NH_4^+ en ions H_3O^+ ? C'est ce qu'il se passe dans la réaction ci-dessus. On « transforme » NH_4^+ en H_3O^+ que l'on dose à l'aide de la soude, c'est-à-dire plus précisément à l'aide des ions HO^- . A l'aide du tableau d'avancement : $n(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ dosé}) = (3/4) \cdot n(\text{NH}_4^+ \text{ initial}) = (3/4) \times 2 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

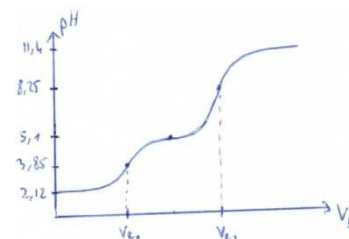
On dose H_3O^+ : à l'équivalence : $n(\text{HO}^- \text{ versé}) = n(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial})$. Donc $V_b = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{C_b} = 1,5 \text{ mL}$.

On dose ensuite $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$: $n(\text{HO}^- \text{ versé après la 1}^{\text{ère}} \text{ équivalence}) = n((\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ \text{ initial})$.

Donc $V_b = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{C_b} = 0,5 \text{ mL}$. Deux volumes équivalents donc deux sauts de pH. Le 2^{ème} saut de pH marque la fin du dosage (dosage complet de NH_4^+ initial).

- 2) Des bilans de matières (tableaux d'avancement) nous permettent, comme dans l'exercice 2, de calculer les pH pour différentes valeurs de V_b versé. On trouve :

V_b	0	1,5	1,75	2	2,5
Espèce majoritaire	H_3O^+	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$	$\frac{1}{2}$ équivalence $\text{pH} = \text{pK}_a$	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	HO^-
pH	2,12	3,85	5,1	8,25	11,4



- 3) Le rouge de crésol car sa zone de virage encadre le point d'équivalence (à $V_{\text{éq2}}$).