

TD n°1ter - Révisions - pHmétrie

## 1 Calculs de pH

Pour chacun des mélanges ci-dessous préparés dans un litre d'eau, indiquer les réactions prépondérantes et calculer le  $pH$ .

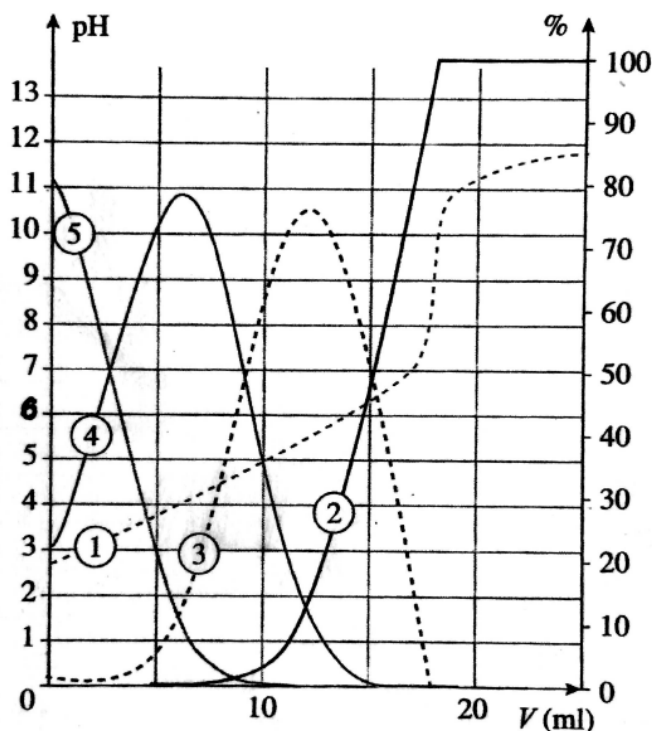
1. 0,1 mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans l'eau
2. 0,1 mol de  $\text{NH}_3$  et 0,05 mol de  $\text{HCl}$
3. 0,1 mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et 0,2 mol de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

**Données :**  $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ ;  $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ .

Réponses : 1.  $pH = 2,9$ , 2.  $pH = 9,2$  et 3.  $pH = 5,1$ .

## 2 Simulation du dosage de l'acide citrique

L'acide citrique est un triacide noté  $H_3A$ . On dose un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide citrique de concentration  $c$  par une solution de soude de concentration  $c_B = 0.005 \text{ mol.L}^{-1}$ . Afin d'interpréter le graphe expérimental obtenu, on réalise une simulation de ce dosage. La simulation par le logiciel *Simultit* est donnée ci-après.



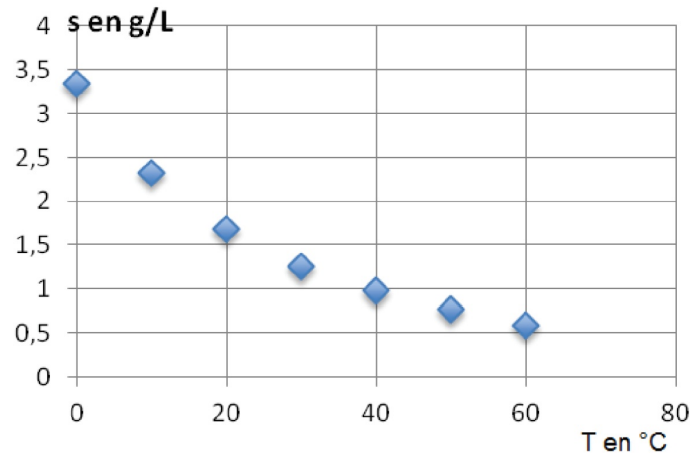
Le maximum de la courbe dérivée,  $\frac{dpH}{dV_B}$ , non représentée sur le graphe, a pour abscisse  $V_{eq} = 18.0 \text{ mL}$ .

1. Identifier chacune des courbes représentées.
2. Déterminer la concentration  $c$  utilisée pour la simulation.
3. Déterminer les  $pK_{A_i}$  de l'acide citrique.
4. Montrer que les trois acidités de l'acide citrique ne sont pas dosées séparément et le justifier. Écrire les équations des réactions correspondantes et calculer leurs constantes de réaction respectives.

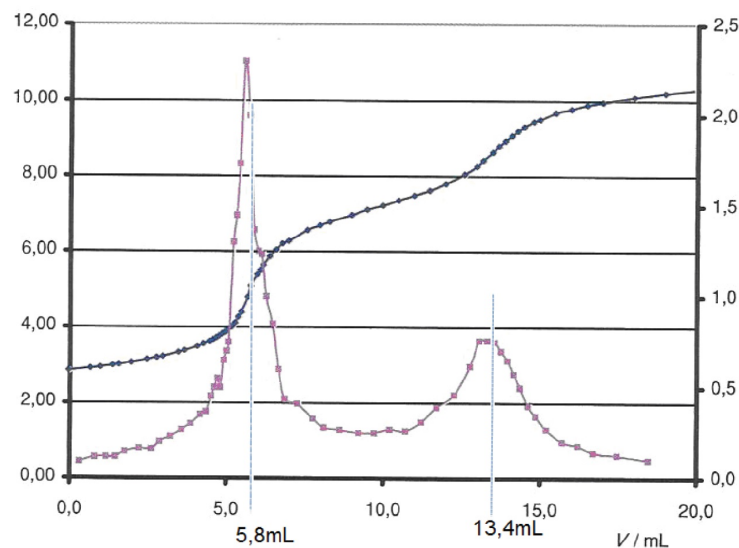
### 3 Résolution de problème - Acidité d'une boisson

L'acide phosphorique (E338) est un additif acidifiant autorisé dans de nombreux produits, dont les boissons au cola. La dose journalière admissible (DJA) a été évaluée au niveau national et fixée à 70 mg/kg/jour. Grâce aux documents proposés, estimer le nombre de canettes de cola de 33 cL que peut boire un adolescent sans dépasser la DJA.

**Document 1 :** Évolution de la solubilité du  $CO_{2(g)}$  dans l'eau en fonction de la température.



**Document 2 :** Courbes  $pH = f(V)$  et  $d(pH)/dV = f(V)$  pour le titrage de  $V_0 = 10,0$  mL d'une boisson au cola par une solution de soude à  $C_B = 0,010$  mol · L<sup>-1</sup>.



- Constantes d'acidité de l'acide phosphorique :
  - $H_3PO_4 / H_2PO_4^- : K_1 = 10^{-2,1}$
  - $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} : K_2 = 10^{-7,2}$
  - $HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} : K_3 = 10^{-12,4}$
- Constantes d'acidité du dioxyde de carbone en solution aqueuse :
  - $H_2CO_3(H_2O + CO_2) / HCO_3^- : K_{a1} = 10^{-6,4}$
  - $HCO_3^- / CO_3^{2-} : K_{a2} = 10^{-10,3}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- $M(H_3PO_4) = 98$  g.mol<sup>-1</sup>.

## 4 Dosage d'une solution d'ammoniaque

On dose 10 mL d'une solution d'ammoniaque  $NH_3$  de concentration inconnue par une solution d'acide chlorhydrique  $HCl$  de concentration égale à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité  $\sigma$  de la solution au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique.

On donne  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$  et on désigne par :

- $C_a = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup> la concentration de l'acide chlorhydrique.
- $V_b = 10$  mL le volume d'ammoniaque utilisé.
- $C_b$  la concentration initiale de la solution d'ammoniaque.
- $V_a$  (exprimé en mL) le volume d'acide chlorhydrique versé.
- $\lambda_i$  la conductivité molaire de l'ion  $i$ , assimilée à la conductivité molaire à dilution infinie  $\lambda_i^\circ$ .

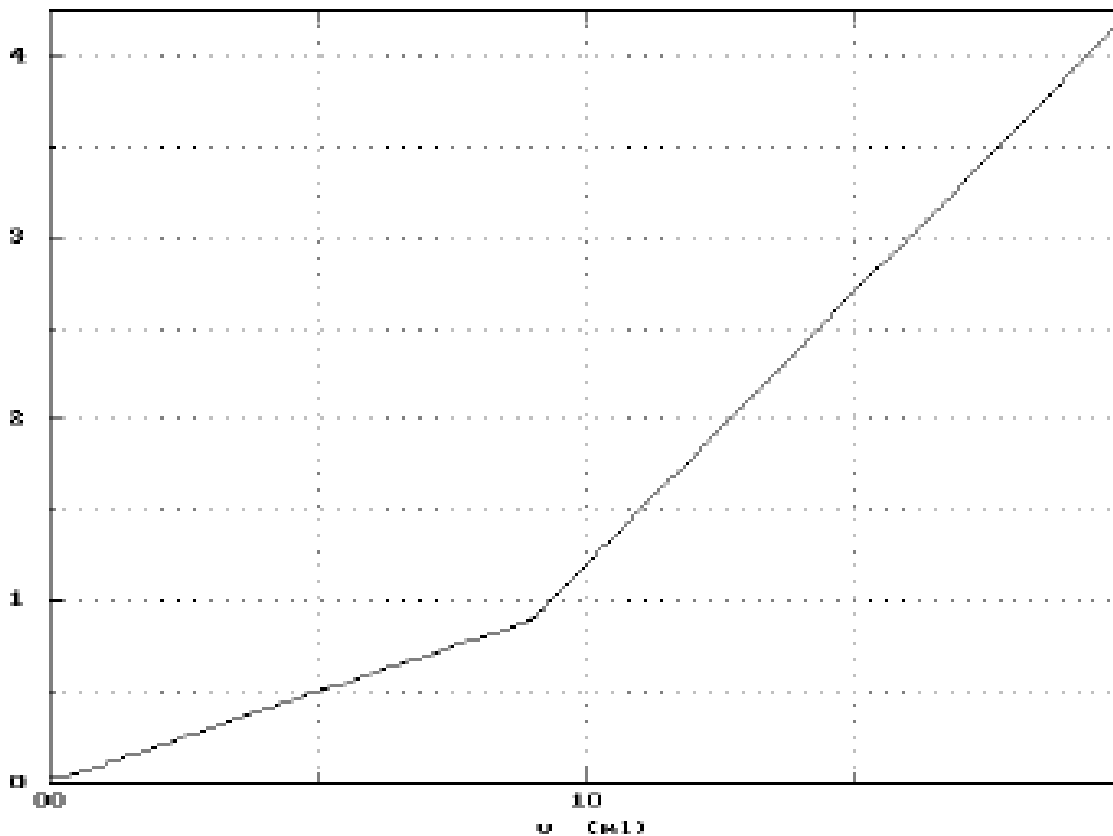
Le tableau ci-dessous donne les conductivités molaires à dilution infinie de différents ions à 298 K.

Ion	$H_3O^+$	$OH^-$	$Cl^-$	$NH_4^+$
$\lambda^\circ$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	34,98	19,92	7,63	7,34

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Montrer que cette réaction est quasiment totale.

La courbe obtenue  $\sigma' = \sigma \times (V_a + V_b)$  en fonction de  $V_a$  est représentée sur la figure ci-dessous.

On trace cette fonction afin d'obtenir des portions de droites et de s'affranchir du phénomène de dilution.



2. Justifier précisément l'allure de cette courbe (sens de variation, variations linéaires) :

- (a) première partie de la courbe ;
- (b) deuxième partie de la courbe.
- (c) Pourquoi la pente varie-telle de cette façon entre les deux parties ?

3. En déduire la concentration initiale de la solution d'ammoniaque.

## 5 Solubilités

1. Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure du plomb dans l'eau pure.
2. Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure du plomb dans une solution de chlorure de sodium de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :  $Ks(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$  ;  $Ks(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$

Réponses : 1.  $s(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $s(\text{PbCl}_2) = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . 2.  $s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $s(\text{PbCl}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .