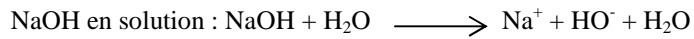
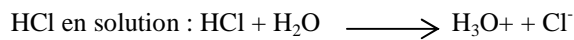
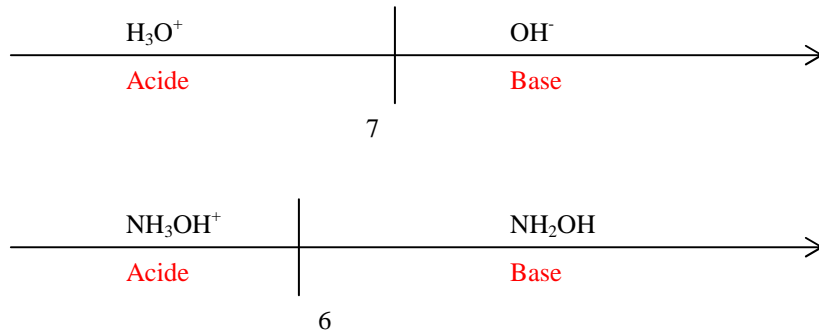
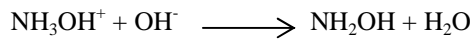


TD 5 Thermodynamique – Exercice supplémentaire

Exercice 9



La réaction doit avoir lieu entre un acide et une base.



Seule la réaction avec les OH^- apportés par NaOH peut avoir lieu.

Exercice 10

- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$

$$\text{d'où : } \text{pH} = -\log (K_e / [\text{OH}^-])$$

$$\text{et : } [\text{OH}^-] = K_e \times 1/(10^{-\text{pH}})$$

- $[\text{OH}^-] = n_{\text{OH}^-} / V$ et $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{KOH}}$

$$\text{d'où : } [\text{OH}^-] = n_{\text{KOH}} / V = m_{\text{KOH}} / (V \times M_{\text{KOH}})$$

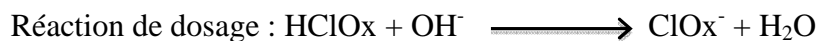
$$\text{on obtient donc : } m_{\text{KOH}} / (V \times M_{\text{KOH}}) = K_e \times 1/(10^{-\text{pH}})$$

$$\text{Et : } m_{\text{KOH}} = K_e \times V \times M_{\text{KOH}} \times 1/(10^{-\text{pH}})$$

$$\text{A.N. : } m_{\text{KOH}} = 10^{-14} \times 0,1 \times 56,1 \times 1/(10^{-11,6})$$

$$m_{\text{KOH}} = 0,0223 \text{ g} = 22,3 \text{ mg}$$

Exercice 11



- Lors du dosage, à l'équivalence : $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{HClO}_x}$

$$[\text{OH}^-] \times V_{\text{eq}} = [\text{HClO}_x] \times V_{\text{solution}}$$

$$[\text{HClO}_x] = [\text{OH}^-] \times V_{\text{eq}} / V_{\text{solution}}$$

$$\text{A.N. : } [\text{HClO}_x] = 0,1 \times 16,4 / 20$$

$$[\text{HClO}_x] = 0,082 \text{ mol/L}$$

- $[\text{HClO}_x] = 0,082 \text{ mol/L}$ et $C_{\text{HClO}_x} = 8,24 \text{ g/L}$

$$[\text{HClO}_x] = C_{\text{HClO}_x} / M_{\text{HClO}_x} \text{ avec } M_{\text{HClO}_x} = 1 \times M_{\text{H}} + 1 \times M_{\text{Cl}} + x \times M_{\text{O}}$$

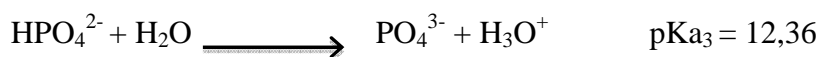
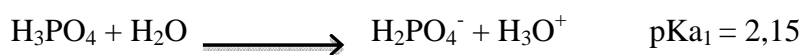
$$M_{\text{HClO}_x} = C_{\text{HClO}_x} / [\text{HClO}_x] \text{ càd } 1 \times M_{\text{H}} + 1 \times M_{\text{Cl}} + x \times M_{\text{O}} = C_{\text{HClO}_x} / [\text{HClO}_x]$$

$$x = (C_{\text{HClO}_x} / [\text{HClO}_x] - M_{\text{H}} - M_{\text{Cl}}) / M_{\text{O}}$$

$$\text{A.N. : } x = (8,24 / 0,082 - 1 - 35,5) / 16$$

$x = 4$, il s'agit de l'acide perchlorique

Exercice 12



a)

H_3PO_4	H_2O	\longrightarrow	H_2PO_4^-	H_3O^+
$\text{Co} = 10^{-2}$				
$\text{Co} - X_1$			X_1	X_1

Au vu du pKa, on ne peut pas traiter cet acide comme un acide faible. Cependant, la réaction ne sera pas totale (pas tout à fait un acide fort). Il faut donc résoudre l'équation.

$$K_1 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$K_1 = (X_1)^2 / (\text{Co} - X_1)$$

$$(X_1)^2 + K_1 X_1 - K_1 \text{Co} = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac = (K_1)^2 - 4 \times 1 \times (-K_1 \text{Co}) = 3,34 \cdot 10^{-4}$$

les solutions de l'équation sont données par : $x_{1,2} = (-b \pm \sqrt{\Delta}) / (2a)$

$$x_1 = -0,013, x_2 = 0,00559 ; x_2 \text{ est la solution retenue d'où } X_1 = 5,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

on obtient alors :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-2} - 5,59 \cdot 10^{-3} = 4,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

H_2PO_4^-	H_2O	\rightleftharpoons	HPO_4^{2-}	H_3O^+
$X_1 = 5,59 \cdot 10^{-3}$				
$X_1 - X_2 \approx X_1$			X_2	X_2

Ici il s'agit d'un acide faible. La dissociation est faible. On a donc : $X_1 - X_2 \approx X_1$

$$K_2 = [\text{HPO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$K_2 = (X_2)^2 / (X_1)$$

$$X_2 = \sqrt{(K_2 \times X_1)}$$

$$X_2 = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

on obtient alors :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

HPO_4^{2-}	H_2O	\rightleftharpoons	PO_4^{3-}	H_3O^+
$X_2 = 1,86 \cdot 10^{-5}$				
$X_2 - X_3$			X_3	X_3

$$K_3 = [\text{PO}_4^{3-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$K_3 = (X_3)^2 / (X_2 - X_3)$$

$$(X_3)^2 + K_3 X_3 - K_3 X_2 = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac = (K_3)^2 - 4 \times 1 \times (-K_3 X_2) = 3,27 \cdot 10^{-17}$$

les solutions de l'équation sont données par : $x_{1,2} = (-b \pm \sqrt{\Delta}) / (2a)$

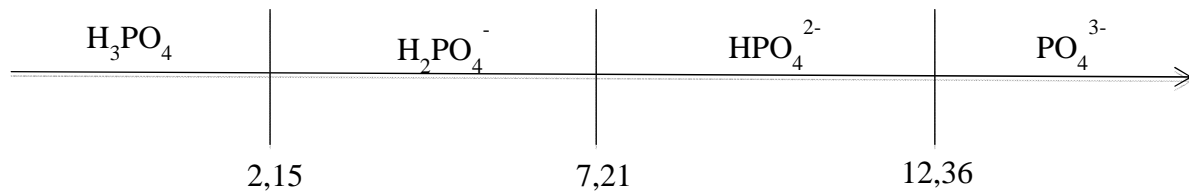
$$x_1 = -2,85 \cdot 10^{-9}, x_2 = 2,85 \cdot 10^{-9}; x_2 \text{ est la solution retenue d'où } X_3 = 2,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

on obtient alors :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,86 \cdot 10^{-5} - 2,85 \cdot 10^{-9} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{et } [\text{PO}_4^{3-}] = X_3 = 2,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

b) Faible ajout d'un l'acide à une solution tampon ($C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$), le pH de la solution tampon ne varie pas. $\text{pH} = 7$



- $C_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$

A $\text{pH} = 7$, les formes majoritaires sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}

D'où $C_0 \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$

- $\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}_2} = 10^{(7 - 7,21)} = 0,616$$

Pourcentage de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_0}$

Pourcentage de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}])}$

Pourcentage de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1 / (1 + [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-])$

A.N. : Pourcentage de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1 / (1 + 0,616) = 0,619$ soit 61,9 %

Pourcentage de $[\text{HPO}_4^{2-}] = 100 - 61,9 = 38,1 \%$