

## TD 1

## Exercice 1

Déterminer la fraction molaire, la concentration en mol/l de solution puis en mol/kg de solvant d'une solution aqueuse à 25% en masse d'alcool (M=46g/mol) densité d'alcool.

Solution

100g de solution renferme :

75g d'eau ou (75ml) soit :  $n_s = \frac{75}{18} \text{ mole}$

25g d'alcool (ou  $\frac{25}{0,8} = 31,25 \text{ ml}$ )  $n_s = \frac{25}{46} \text{ moles}$

D'où la fraction molaire

$$f = \frac{n_s}{n_s + n_S} = 0,115$$

Concentration en moles/l de solution :

$$\frac{n_s}{75 + 31,25} \cdot 1000 = 5,12 \text{ moles / l}$$

Concentration en moles /kg de solvant :

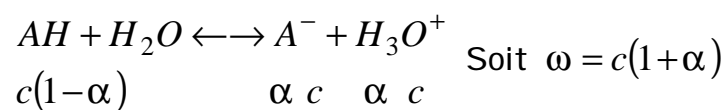
$$\frac{n_s}{75} \cdot 1000 = 7,25 \text{ moles / Kg}$$

## Exercice 2

Une solution déci molaire d'un monoacide a un degré de dissociation égal 0,001

Calculer l'osmolarité, la concentration équivalente et la force ionique de cette solution. On déduire la constante d'équilibre de ce monoacide.

Solution



Concentration & équivalente :

$$C_{eq} = 2\alpha c = 2 \times 0,01 \times 0,1 = 2mEq/l$$

La force ionique :

$$f = \frac{1}{2} \left[ (A^-) \cdot 1^2 + (H_3O^+) \cdot 1^2 \right] = \alpha c = 10^{-3}$$

La constante d'équilibre :

$$K = \frac{(A^-)(H_3O^+)}{(AH)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = 10^{-5}$$

### Exercice 3

Le sérum sanguin contient 75g/l de protéines comprenant l'albumine (75000g/mol) et les globulines (15000 g/mol). Le rapport des concentrations massique  $\frac{\text{albu min e}}{\text{globuline}}$  étant égal 1.5 calculer la concentration molaire des protéines (en suppose ces protéines non dissociées)

Solution

$$\text{On a: } C_G + C_A = 75 \quad \text{et} \quad \frac{C_A}{C_G} = 1.5 \text{ d'où}$$

$$C_G = 30g/l \quad \text{donc} \quad c_G = 0.2mmol/l$$

$$C_A = 45g/l \quad \text{donc} \quad c_A = 0.6mmol/l$$

Soit  $c = c_A + c_G = 0.8mmole/l$

### Exercice 4

Un litre d'une solution renferme :

5,85g NaCl (58.5g/mol)

3,28g de  $PO_4Na_3$  (164 g/mol)

9g de glucose (180 g/mol)

0,6gd'urée (60 g/mol)

Calculer la molarité, l'osmolarité la concentration équivalent

Solution

Substances	C(g/l)	C(mole/litre)	W(mosmol/litre)	$C_{eq}$ (mEq/l)
NaCl(58.8g)	5.58	100	200	200
$PO_4Na_3$ (164g)	3.28	20	80	120
Glucose(180g)	9	50	50	0

Urée(60g)	0.6	10	10	0
		180	340	320

### Exercice 5

Une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  à la concentration 0,1mol/l et un degré de dissociation égal 0,6.

Déterminer son osmolatité, sa concentration équivalente sa constante d'équilibre et sa force ionique.

Que deviennent ces différentes grandeurs si l'on dilue 1ml de cette solution dans 99 ml d'eau (on suppose le sel totalement dissocié).

Solution

L'osmolarité  $w=c(1+2\alpha)=220\text{mOsmol/l}$

Concentration équivalente :

$$C_{eq} = [Ca^{2+}]2 + [Cl^-]1 = 4\alpha c = 240\text{mEq/l}$$

Force ionique :

$$\mu = \frac{1}{2} \{ [Ca^{2+}]2^2 + [Cl^-]1^2 \} = 3\alpha c = 0,18\text{mol/l}$$

Si l'on dilue la concentration est :  $c' = 1\text{mmol/l}$  d'où l'osmolarité  $w = 3c' = 3\text{mOsmol/l}$ .

### Exercice 6

Un litre de solution contient :

10 ml de HCl 1 mol/l

7,50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol/l

5,55g de  $\text{CaCl}_2$  (111g/mol)

14,4g de glucose (180g/mol)

Les électrolytes étant supposés compléments dissociés, calculer l'osmolarité de la solution et la concentration équivalente cationique.

Solution

Un litre de solution renferme :

$$\frac{10}{1000} = 10 \text{ mmoles de HCl} \quad \text{soit} \quad 20 \text{ mOsmoles}$$

$$\frac{7,5}{1000} = 15 \text{ mmoles de H}_2\text{SO}_4 \quad \text{soit} \quad 45 \text{ mOsmoles}$$

$$\frac{5,55}{1000} = 50 \text{ mmoles de CaCl}_2 \quad \text{soit} \quad 150 \text{ mOsmoles}$$

$$\frac{14,4}{1000} = 80 \text{ mmoles de glucose} \quad \text{soit} \quad 80 \text{ mOsmoles}$$

L'Osmolarité de la solution est 295 mOsmoles

Concentration équivalente

$$c_{eq} = [H^+] \cdot 1 + [Ca^{++}] \cdot 2 = 40 \times 1 + 50 \times 2 = 140 \text{ mEq/l}$$

### Exercice 7

Démontrer que la conductivité équivalente d'une solution aqueuse d'un électrolyte fort AB de concentration c est égale à :

$$\Lambda = F(\mu^+ + \mu^-) = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

$\mu^+$  Et  $\mu^-$  représente les mobilités cationiques et anioniques.

Déduire une forme de type

$$\Lambda_{AH} = \Lambda_{Ana^-} + \Lambda_{NaCl} + \Lambda_{HCl}$$

Qui permet de calculer la conductivité limite d'un électrolyte faible à partir des  $\Lambda$  connues des électrolytes forts.

Application Calculer la conductivité équivalente limite de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  connaissant celle de :

$$\text{CH}_3\text{COONa}: 80; \text{HCl}: 385; \text{NaCl}: 110 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Eq}^{-1}$$

Solution

1. Voir cours

$$2. \quad \Lambda_{AH} = \Lambda_A + \Lambda_H \quad (1) \quad \Lambda_{Ana} = \Lambda_A + \Lambda_{Na} \quad (2)$$

$$\Lambda_{NaCl} = \Lambda_{Na} + \Lambda_{Cl} \quad (3) \quad \Lambda_{HCl} = \Lambda_H + \Lambda_{Cl} \quad (4)$$

En vérifie que (1) = (2) - (3) + (4)

Application

$$\Lambda_{\text{acide}} = 80 - 110 + 385 = 33 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Eq}^{-1}$$

**Exercice 8**

La conductivité d'une solution aqueuse d'un électrolyte du type  $\text{AB}_2$  de concentration 15 mmol/l est  $\sigma = 24 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Sa conductivité équivalente à dilution infinie est  $\Lambda_{\infty} = 400 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Eq.l}^{-1}$  calculer son degré de dissolution et sa constante d'équilibre.

Solution

La concentration équivalente est :  $C_{\text{eq}} = 4\alpha C$

$$\text{Ou } \alpha = \left( \frac{\sigma}{4c\alpha \Lambda_{\infty}} \right) \text{ soit } \alpha = \left( \frac{\sigma}{4c \Lambda_{\infty}} \right)^{1/2} \text{ et } K = \frac{4\alpha^3 c^2}{1-\alpha}$$

A.N

$$\begin{aligned} \sigma &= 24 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{ et } c = 0.015 \text{ mol/l} = 15 \text{ mol/m}^3 \\ \Lambda_{\infty} &= 400 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Eq.l}^{-1} = 400 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \Omega^{-1} \text{m}^2 (\text{Eq.m}^{-3}) \\ &= 40 \text{ uS.l} \end{aligned}$$

$$\text{Soit } \alpha = 0,1 \text{ et } K = 10^{-6} (\text{mol/l}^{-1})^2 = 10^{-3} (\text{mol/m}^{-3})^2$$

**Exercice 9**

La mesure du pH - mètre d'une solution molaire d'HCN a donné  $\text{pH} = 4.7$ . Calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  le degré de dissolution  $\alpha$  et le pK de cet acide.

Solution

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,7} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C \quad \text{d'ou} \quad \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 2 \cdot 10^{-5} \alpha \quad \text{étant petit donc}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK} - \log c}{2} \text{ soit } \text{pK} = 9,4$$

## Exercice 10

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes préparés a partir de :

HCl	NaOH
A: 30 ml 0,1mol/l	20 ml 0,1mol/l
B: 20 ml 0,1mol/l	30 ml 0,1mol/l
C: 25 ml 0,1mol/l	25 ml 0,1mol/l
D: 150 ml 0,1mol/l	50 ml 0,25mol/l

## Solution

Le nombre de moles d'acide fort  $n_a$  et le nombre de moles de base forte  $n_b$ , tenir compte de ce qui est neutralisé puis ramener le nombre de moles d'acide  $n_a'$  (ou de base  $n_b'$ ):

A:  $N_a=3$  moles  $n_b=2$  moles d'où  $n_a' = 1$  moles dans 50 ml

$$\text{Soit un pH} = -\log \left( n_a' \cdot \frac{1000}{50} \right) = 1,7$$

B:  $n_a=2$  moles  $n_b=3$  moles d'où  $n_b' = 1$  moles dans 50 ml

$$\text{Soit un pH} = 14 + \log \left( n_b' \cdot \frac{1000}{50} \right) = 12,3$$

C:  $n_a=2$  moles  $n_b=2$  moles neutralisation

Soit un pH = 7

D:  $n_a=15$  moles  $n_b=12,5$  moles d'où  $n_a' = 2,5$  moles dans 200 ml

$$\text{Soit un pH} = -\log \left( n_a' \cdot \frac{1000}{200} \right) = 1,9.$$

## Exercice 11

A 0,1 l de solution d'acide formique de concentration 0,1mol/l, on ajoute:

- 10 ml de soude 0,25 mol/l
- 20 ml de soude 0,25 mol/l
- 40 ml de soude 0,25 mol/l
- 20 ml de soude 0,5 mol/l

Calculer le pH dans chacun des cas. On donne : acide formique:  $pK=3.7$

## Solution

$n$  le nombre de moles d'acide faible

$n'$  le nombre de moles de base forte

pour  $n'$  moles de base forte ajoutées à  $n$  moles d'acides faibles le pH du mélange est donné par:

$$pH = pK + \log \frac{n'}{n' - n}$$

Le nombre de moles d'acide initial :  $n = cv = 0,1 \cdot 0,1 = 10$  mmoles

a-  $n' = 2,5$  mmol donc  $pH = 3,7 + \log \frac{2,5}{7,5} = 3,32$

b-  $n' = 5$  mmol donc  $pH = 3,7 + \log \frac{5}{5} = 3,7$

c-  $n' = n = 10$  mmol donc  $pH = 7 + \log \frac{pK + \log c}{2} = 8,28$

$c$  concentration de sel soit 10 mmol dans 140 ml

d-  $n' = 12,5$ ,  $n'$  est supérieur à  $n$  la solution présente un excès de base forte à la concentration  $c' = \frac{n' - n}{0,125} = 20$  mmol/l donc

$$pH = 14 + \log c' = 12,3$$

## Exercice 12

Calculer le potentiel d'une électrode à hydrogène ( $P_{H_2} = 1$  atm) plongée dans une solution suivantes à 20°

- HCl 0,1 mol/l
- HCOOH 0,15 mol/l  $\alpha = 0,03$
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/l
- NaOH 0,1 mol/l

## Solution

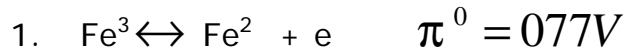
$$\bullet \quad \pi = \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] = -0,58 \text{ mV}$$

- $\pi = \frac{RT}{F} \ln \alpha c = -136,5 mV$
  - $\pi = \frac{RT}{F} \ln 2c = -40,7 mV$
  - $[OH^-] = 0,1 mol/l$  donc  $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 10^{-13}$
- $$\pi = \frac{RT}{F} \ln 10^{-13} = -756 mV$$

## Exercice

Calculer le potentiel d'une électrode inattaquable de extractions égales sachant que le potentiel normal du couples  $Fe^{3+}/ Fe^{2+}$  est égal à 0,77 V  
Calculer ce potentiel lorsque  $[Fe^{3+}] = 2[Fe^{2+}]$   
Que peut -on conclure si le potentiel d'électrode mesuré est égal à 0,75 V ?  
à 0,80 V?

## Solution



$$\pi = \pi^0 \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77V \text{ car les concentrations sont égales}$$

$$2. \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 2 \text{ Alors } \pi = 0,77 + 0,058 \log 2 = 0,787 V$$

$$3. \text{ pour } \pi = 0,75V : \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{\frac{0,75-0,77}{0,058}} = 0,45$$

$$\text{Pour } \pi = 0,80V : \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{\frac{0,80-0,77}{0,058}} = 3,3$$