

Toutes les solutions aqueuses sont prises à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est égal à  $10^{-14}$ .

**Exercice 1**

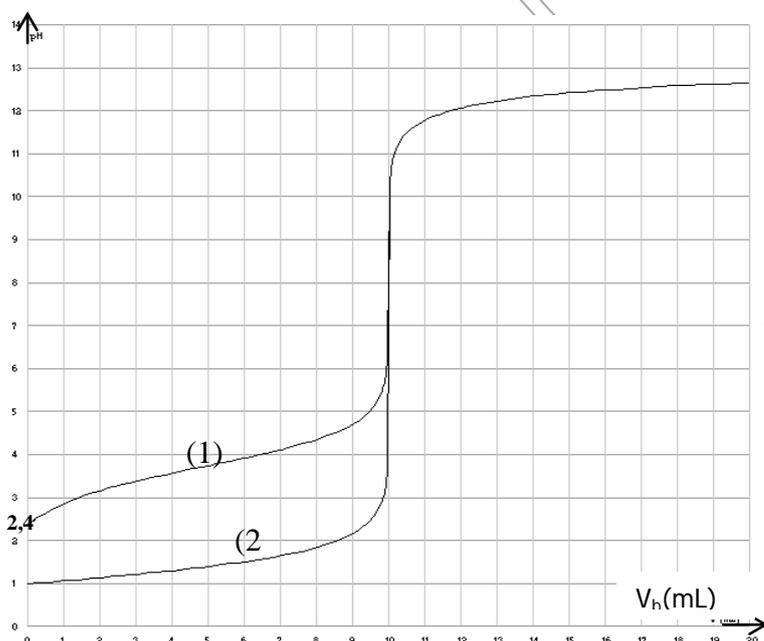
On dispose de deux solutions aqueuses, l'une de chlorure d'hydrogène (HCl acide fort) de concentration molaire  $C_a$  et l'autre d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration molaire  $C'_a$ .  $C_a$  et  $C'_a$  sont inconnues.

On dose séparément, un volume  $V = 20$  mL de chacune des deux solutions par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b$ . Au cours du dosage, on suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution de pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium versé, On obtient les courbes (1) et (2) suivantes :

1-a- Dire en le justifiant laquelle des deux courbes qui correspond au dosage de la solution de chlorure d'hydrogène.

b- Déterminer graphiquement :

\*le pH initial de la solution de chlorure d'hydrogène. Calculer  $C_a$ .



\*Les coordonnées du point d'équivalence correspondant au dosage du chlorure d'hydrogène. Calculer la concentration  $C_b$ .

2-a- L'acide méthanoïque est-il faible ou fort ? Justifier la réponse.

b- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit au cours de son dosage. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction au point d'équivalence. Justifier le caractère de la solution à l'équivalence.

3-a- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction au point de demi-équivalence et Montre qu'à la demi-équivalence le pH du mélange réactionnel est égal au pKa du couple HCOOH/HCOO<sup>-</sup>. Dédire de la courbe la valeur du pKa de ce couple.

b- Calculer par deux méthodes différentes la concentration  $C'_a$  de l'acide méthanoïque.

4- Pour permettre la bonne immersion de l'électrode du ph-mètre dans le mélange réactionnel on ajoute 50 mL d'eau pure à 20 mL d'acide méthanoïque contenu dans le bêcher et on refait le dosage.

a- Préciser en le justifiant l'effet de cette dilution sur les valeurs relatives au :

\*Volume de la solution basique ajoutée pour atteindre l'équivalence.

\*pH du mélange réactionnel à la demi-équivalence.

b- Montrer que le pH du mélange réactionnel à l'équivalence est donné par la relation suivante :

$pH_E = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$ , On donnera l'expression de C, C étant la concentration de l'ion HCOO<sup>-</sup> à l'équivalence et Ka la constante d'acidité du couple HCOOH/HCOO<sup>-</sup>. Calculer la valeur de pH à l'équivalence à la suite de cette dilution.

**Exercice 2 :**

Dans un examen de travaux pratiques , un groupe de trois élèves est chargé d'effectuer le dosage d'un volume  $v_a = 20$  mL d'une solution d'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH (  $pK_{a1} = 4,8$  et  $c_1 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  ) puis d'un même volume d'acide méthanoïque HCOOH (  $pK_{a2} = 3,8$  et  $c_2 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$  ). Pour ces deux dosages , on utilise la même solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH, base forte de concentration  $C_b = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ . Sur la figure suivante sont portées les deux courbes de dosage où la courbe (1) correspond au dosage de CH<sub>3</sub>COOH et la courbe (2) pour HCOOH. Désignons par AH l'un des deux acides faibles. L'équation de la réaction chimique au cours du dosage , supposé total, est :  $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

Le pH du mélange réactionnel à l'équivalence peut être donné par la relation suivante :

$$PH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$$

C étant la concentration de la base A<sup>-</sup> et Ka la constante d'acidité de son acide conjugué AH.

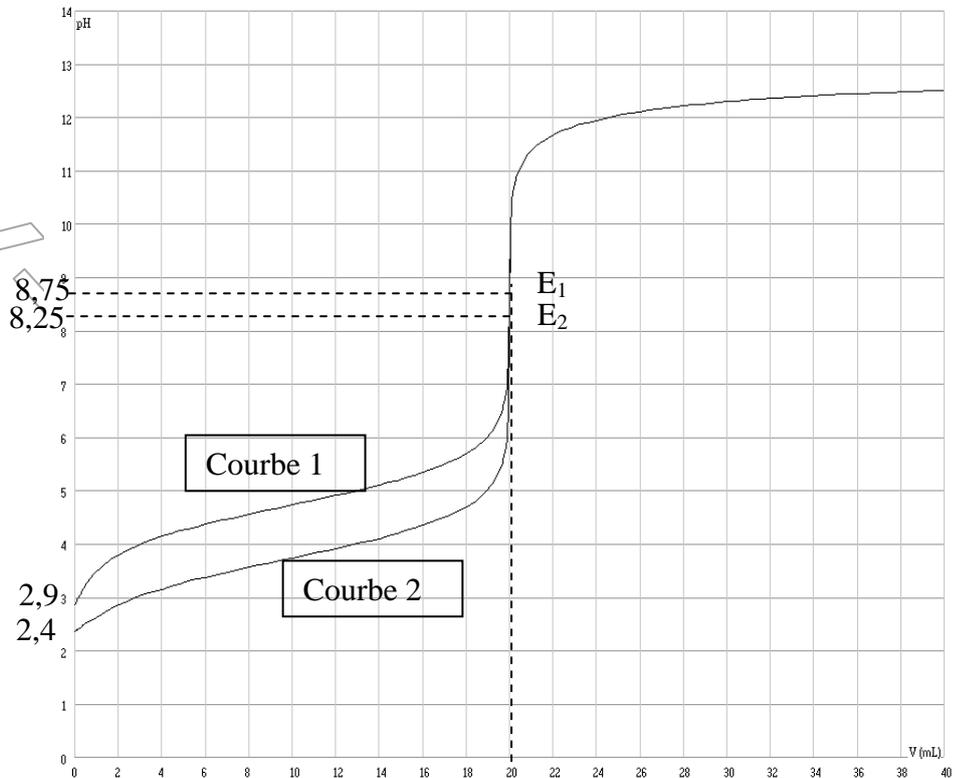
1-L'exploitation des résultats des mesures effectuées au cours des deux dosages a été abordée différemment par les trois candidats et ce dans le but de classer les deux acides étudiés par force croissante .

- a- le premier élève a comparé les pH des deux solutions acides avant l'ajout de la base .
- b- le second s'est intéressé aux valeurs des pH à la demi- équivalence.
- c- Le troisième a étudié les valeurs des pH à l'équivalence.

Donner la classification obtenue par chaque candidat en justifiant à chaque fois la démarche utilisée.

2-/On prélève à l'aide d'une pipette un volume  $v_a = 20\text{mL}$  de la solution aqueuse de l'acide éthanóique . On prépare une solution (S) en ajoutant dans un becher un volume  $x$  d'eau pure à la prise d'essai  $v_a$ . On dose la solution (S) de volume total  $v = (v_a + x)$  , par la même base que précédemment, on constate que la valeur du pH à l'équivalence diffère de 0,2 de la valeur obtenue au cours du dosage décrit à la question (1).

- a-/indiquer si cette variation du pH est une diminution ou une augmentation .Déterminer  $x$  .
- b-/calculer la valeur du pH de (S) avant l'ajout de la base forte.



**Exercice : 3**

On dose 20mL d'une solution aqueuse d'une monobase B par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl. Un pH-mètre permet de mesurer le pH du mélange en fonction du volume  $V_a$  de la solution d'acide ajouté, on obtient la courbe suivante :

- 1/ Quelle est la nature de la base B ?
- 2/ Définir l'équivalence acido-basique.
- 3/ Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
- 4/ Montrer qu'au point de demi équivalence le pH du mélange est égal au  $pK_a$  du couple  $BH^+/B$ .
- 5/ Dresser le tableau d'avancement de cette réaction. Etablir l'expression du pH de la base B en supposant quelle est faiblement ionisée.
- 6/ Calculer la concentration  $C_b$  de la solution basique. En déduire celle de l'acide  $C_a$ .
- 7/ Dresser le tableau d'avancement de la réaction de dissociation de l'acide  $BH^+$  au point d'équivalence. Etablir l'expression du pH de la solution au point d'équivalence. Quel est le caractère de la solution à l'équivalence ?

