

**EXERCICE N°1**

Pour tout l'exercice, le produit ionique de l'eau est :  $K_e = 10^{-14}$  ( $T = 25^\circ$ )

On dispose de trois solutions aqueuses de même concentration molaire  $C$ .

(S<sub>1</sub>) : une solution d'acide chlorhydrique HCl (acide *fort*).

(S<sub>2</sub>) : une solution d'acide éthanóïque CH<sub>3</sub>COOH (acide **faible**).

(S<sub>3</sub>) : une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (base *forte*).

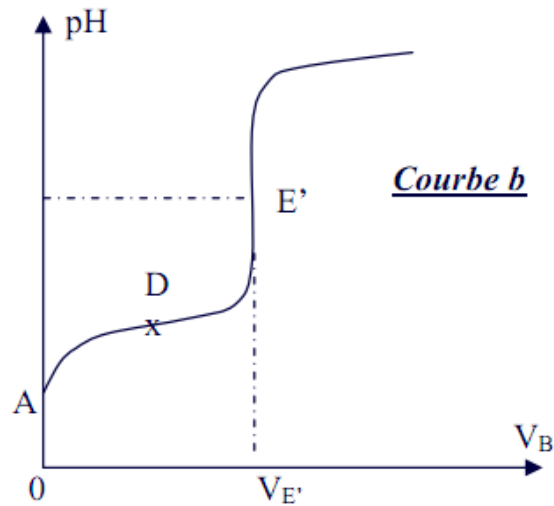
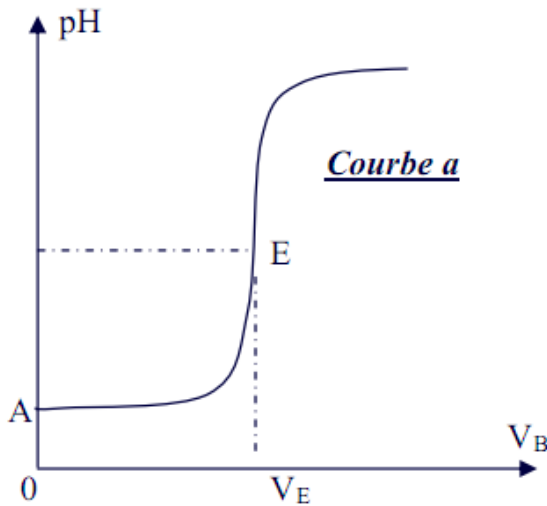
I/ La mesure dans le désordre du pH des trois solutions a donné les valeurs suivantes : **3,4 ; 12 et 2**.

1/ Accorder avec justification la valeur du pH correspondant à chacune des trois solutions.

2/ Déterminer la concentration molaire  $C$  commune à ces trois solutions.

3/ On admet que l'acide éthanóïque est faiblement ionisé dans (S<sub>2</sub>), déterminer la valeur du pK<sub>a</sub> du couple acide-base correspondant à cet acide.

II/ On réalise séparément les dosages Ph-métriques par la solution (S<sub>3</sub>) d'un volume  $V_1 = 10\text{mL}$  de (S<sub>1</sub>) et d'un volume  $V_2 = 10\text{mL}$  de (S<sub>2</sub>), on obtient les courbes ci-dessous.



1/ Ecrire les équations bilans des deux réactions de dosage et montrer qu'elles sont pratiquement totales.

On donne  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,58 \cdot 10^{-5}$

2/ D'après les allures des courbes, indiquer en le justifiant, celle qui correspond au dosage de (S<sub>1</sub>) et celle qui correspond au dosage de (S<sub>2</sub>).

3/ Définir l'équivalence acido-basique et déterminer les volumes  $V_E$  et  $V_{E'}$ .

4/ Justifier le caractère acide, basique ou neutre du mélange obtenu au point E' (Courbe b).

5/ Reproduire et compléter le tableau suivant :

<i>Courbe a</i>	pH <sub>A</sub> = .....	pH <sub>E</sub> = .....	
<i>Courbe b</i>	pH <sub>A</sub> = .....	pH <sub>E'</sub> = .....	pH <sub>D</sub> = .....

6/ On dispose de trois indicateurs colorés dont les zones de virage sont :

- Hélianthine : 3,1-----4,4
- Bleu de bromothymol : 6,2-----7,6
- Phénolphtaléine : 8-----10

Lequel des trois indicateurs est le mieux approprié pour chaque dosage?

**EXERCICE N°2**

On se propose de suivre l'évolution du **pH** d'une solution (**S**) d'hydroxyde de sodium **NaOH** de concentration molaire  $c_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $v_b = 20 \text{ mL}$ , au cours de l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique **HCl** de concentration molaire  $c_a = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1° Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu.

2° Définir l'équivalence acido-basique et déduire le volume d'acide ajouté à l'équivalence.

3° On désire suivre de nouveau l'évolution du **pH** d'une solution (**S'**) d'hydroxyde de sodium **NaOH** de volume  $v_b' = v_b$  préparée à partir de (**S**) de concentration molaire

$$c_b' = \frac{c_b}{2} .$$

a) Déterminer alors la nouvelle valeur du volume d'acide ajouté à l'équivalence.

b) Représenter sur le même graphe sur la **page -5-** « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie » les allures des courbes  $\text{pH} = f(v_a)$  obtenues dans les expériences décrites ci-dessus en précisant les coordonnées des points particuliers .

### EXERCICE N°3

1°/ Un volume  $V_1$  d'une solution ( $S_1$ ) d'un acide faible AH de concentration  $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  est obtenu par dilution d'un volume  $V_0$  d'une solution aqueuse ( $S_0$ ) de cet acide de concentration  $C_0 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

a- Ecrire la relation liant  $C_1$ ,  $V_1$ ,  $C_0$  et  $V_0$ .

b- Décrire le mode opératoire permettant de préparer la solution ( $S_1$ ) en choisissant le matériel adapté parmi la verrerie disponible suivante :

- Pipettes jaugées de 2mL, 5mL, 10mL, 20mL.
- Fioles jaugées de 20mL, 100mL, 500mL.

2°/ On dispose d'une solution de cet acide AH de concentration molaire  $C$  dans laquelle on peut faire les approximations suivantes :

- On néglige les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'ionisation de l'eau devant ceux qui proviennent de l'ionisation de l'acide.
- On néglige la quantité d'acide ionisée devant la quantité d'acide initial

a- Ecrire l'équation d'ionisation de cet acide AH dans l'eau

b- Montrer que le taux d'avancement final  $\tau_F$  de la réaction de AH avec l'eau vérifie la relation  $\tau_F = [\text{H}_3\text{O}^+] / C$

c- Exprimer la constante d'acidité  $K_a$  du couple AH/A<sup>-</sup> en fonction de  $C$  et  $\tau_F$  en déduire la relation

$$\log \tau_F = -1/2 (\text{p}K_a + \log C) \quad (I)$$

### EXERCICE N°4

3°/ A l'aide d'un ph-mètre on mesure le pH de chacune des solutions (S<sub>0</sub>) et (S<sub>1</sub>). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant

Solutions	(S <sub>0</sub> )	(S <sub>1</sub> )
C (mol.L <sup>-1</sup> )	5.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>
pH	3,1	3,4
τ <sub>F</sub>	-----	-----

- a- Compléter le tableau ci-dessus
- b- Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre de l'ionisation de cet acide .
- c- Interpréter cet effet en utilisant les lois des équilibres.

4°/ a- En utilisant l'équation (I) calculer τ<sub>F</sub> de l'acide AH dans une solution (S<sub>2</sub>) de cet acide de concentration C<sub>2</sub>=10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> et en déduire la valeur de son pH.

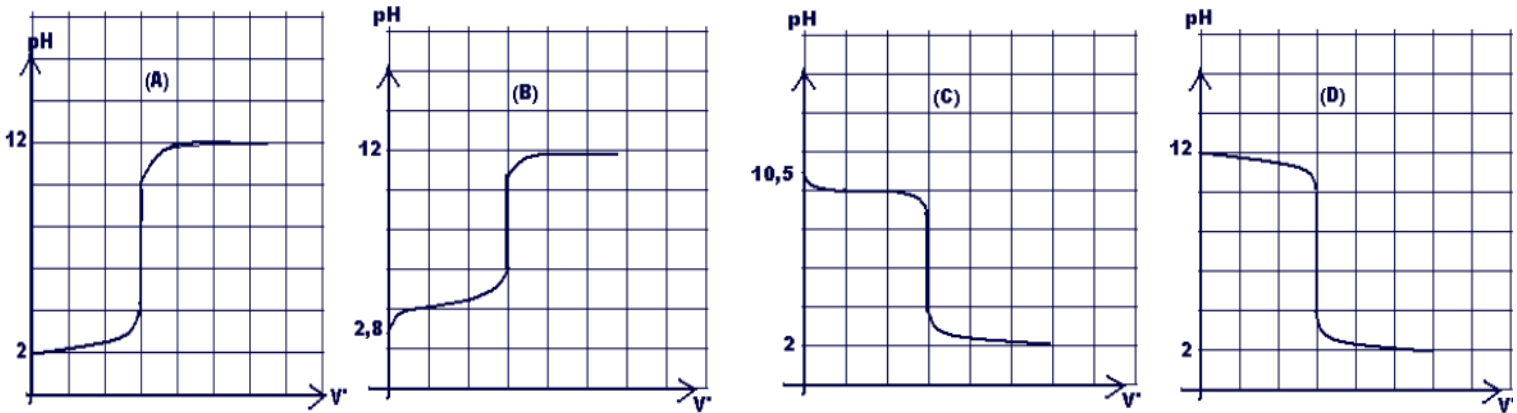
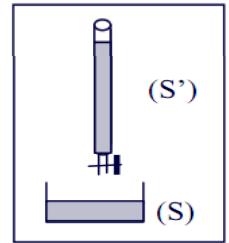
- b- La valeur mesurée du pH de la solution (S<sub>2</sub>) est pH= 5,2. Elle est différente de la valeur calculée dans la question précédente. Cette différence est due aux approximations du 2°. Effectuer le calcul nécessaire pour justifier la validité ou la non validité de ces approximations

**EXERCICE N°2**

On dose une solution (S) d'un acide ou d'une base par une solution (S')

d'un acide fort ou d'une base forte.

Les courbes suivantes représentent la variation du pH du mélange obtenu au cours du dosage en fonction du volume v' de la solution (S') versée.



1°/ Reproduire et compléter le tableau ci-dessous en précisant dans chaque cas ,s'il s'agit d'un acide fort, d'un acide faible, d'une base forte ou d'une base faible.

Solution \ Courbe	(A)	(B)	(C)	(D)
(S)				
(S')				

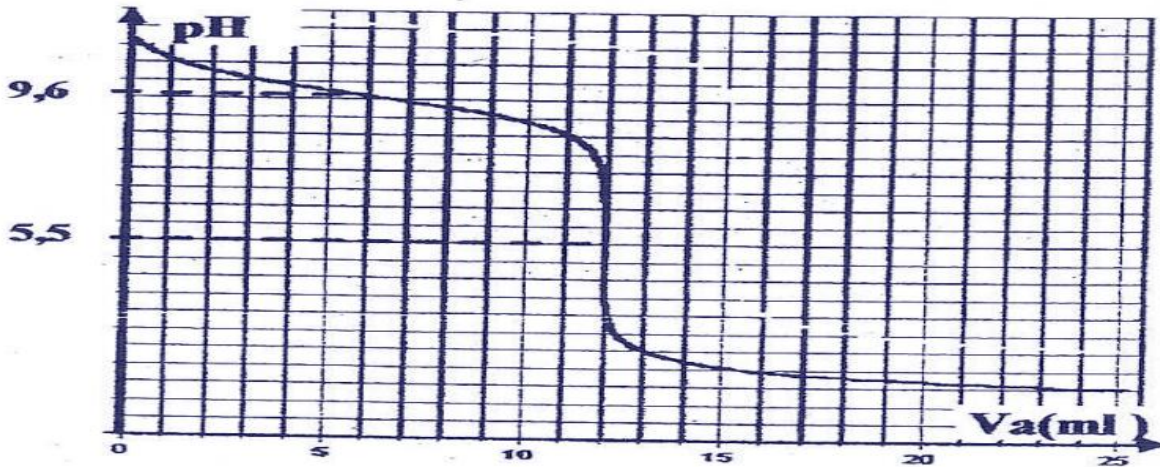
2°/ Montrer que les solutions (S') ajoutées ont la même concentration initiale c' qu'on déterminera sa valeur.

3°/ Parmi les indicateurs colorés données ci-dessus, quel est celui le plus adapté au dosage(B) pour détecter le point d'équivalence ? Justifier.

Indicateur coloré :	Hélianthine	Rouge de méthyle	Rouge de crésol
Zone de virage :	3,1 – 4,4	4,8 – 6	7 – 8,8

**EXERCICE N°6**

On dose à 25°C une solution ( $S_b$ ) de triméthylamine de formule  $(CH_3)_3N$  de concentration  $C_b = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  par une solution ( $S_a$ ) d'acide chlorhydrique. Pour cela, on met dans un bécher un volume  $V_b$  de ( $S_b$ ); on ajoute progressivement la solution ( $S_a$ ) et on mesure le pH après chaque addition, ce qui permet de tracer la courbe suivante :



1°) a) Montrer que la triméthylamine  $(CH_3)_3N$  est une base faible.

b) Ecrire l'équation bilan de la réaction responsable de la variation de pH.

2°) Le pH du mélange réactionnel à l'équivalence est donné par la relation suivante :  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C)$  est la concentration de l'acide conjugué  $(CH_3)_3NH^+$  et  $K_a$  sa constante d'acidité.

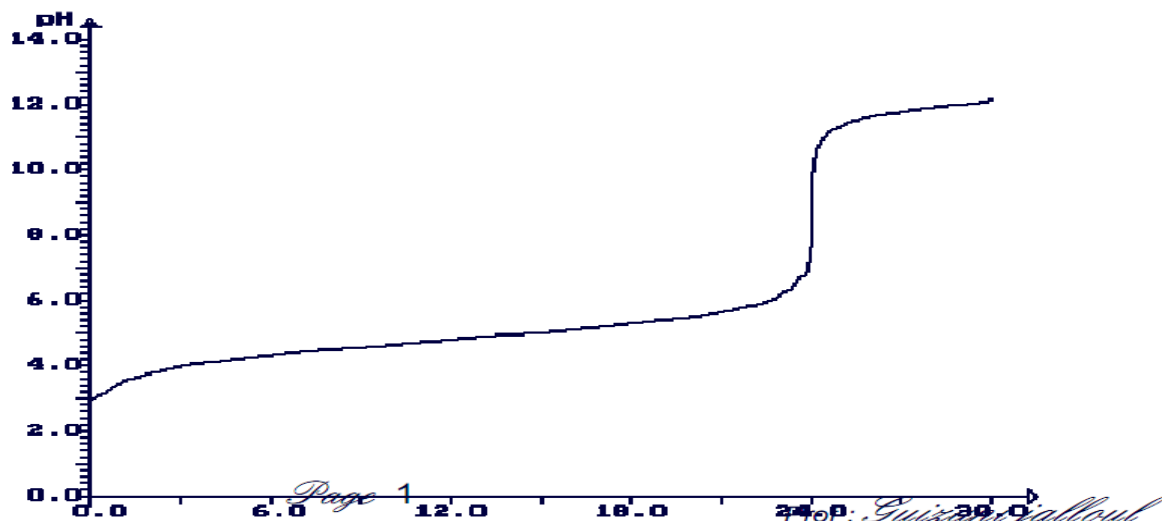
- Justifier qualitativement le caractère acide, basique ou neutre de la solution ( $S_E$ ) obtenue à l'équivalence.
- Déterminer graphiquement le  $\text{pKa}$  du couple  $(CH_3)_3NH^+ / (CH_3)_3N$ .
- Calculer le volume  $V_b$  de la solution ( $S_b$ ) mis dans le bécher.
- Calculer la concentration molaire  $C_a$  de la solution ( $S_a$ ).

3°) Quelles sont les propriétés de la solution obtenue après une addition d'un volume  $V_a = 6 \text{ mL}$ .

### EXERCICE N°7

Toutes les solutions sont considérées à 25 °C  $K_e = 10^{-14}$

On dispose d'une solution aqueuse (S) d'acide éthanóïque. Pour déterminer sa concentration  $C_A$ , on en prélève 20 mL que l'on dose par une solution aqueuse de soude de concentration  $C_B = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On donne ci-dessous la courbe de variation du pH au cours du dosage

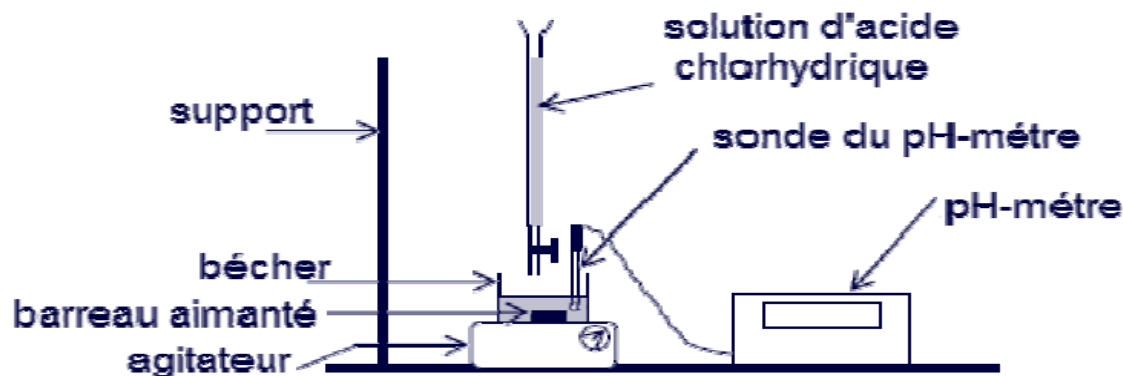


- 1°) Ecrire l'équation bilan de la réaction de ce dosage
- 2°) Déduire, en utilisant la courbe
  - a/ La valeur de la concentration  $C_A$
  - b/ Le pKa du couple acide éthanoïque / ion éthanoate. Justifier la méthode utilisée
- 3°) Ecrire l'expression de la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide et la base en fonction de  $K_a$  et  $K_e$ . Calculer  $K$  (on donne  $K_e = 10^{-14}$ ).
- 4°) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence
- 5°) Justifier le caractère acide, basique ou neutre de la solution obtenue à l'équivalence

**EXERCICE N°8**

Dans tout l'exercice, le produit ionique de l'eau pure est pris égal à  $10^{-14}$ .  
Soit (S) une solution d'ammoniac de concentration molaire  $C_b$ .

- 1°) Sachant que l'ammoniac ( $NH_3$ ) est une base faible, écrire l'équation de la réaction qui accompagne sa mise en solution dans l'eau pure.
- 2°) Etablir l'expression du pH d'une base faible faiblement ionisée connaissant sa concentration  $C_b$  et son pKa
- 3°) Un volume  $V_b = 30$  mL de la solution (S) est dosé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Un schéma annoté du montage est décrit sur la figure ci-après :



Au cours de l'addition de la solution basique au contenu du bécher il se produit la réaction chimique acido-basique

- a/ Ecrire l'équation de cette réaction
- b/ Il a été possible de tracer la courbe de variation du pH du mélange réactionnel au cours de ce dosage en fonction du volume  $V_a$  de la solution acide ajoutée. On porte dans le tableau suivant les coordonnées relatives seulement à deux points de la courbe

Nature du point	pH du mélange réactionnel	Volume de la solution acide ajoutée (mL)
Point de demi-équivalence	9,2	15
Point d'équivalence	5,25	30

Définir l'équivalence acido-basique. En déduire la valeur de  $C_b$

- 4°) Déterminer la valeur du pKa du couple  $NH_4^+ / NH_3$ . Justifier.

- 5°) Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre dans le mélange

réactionnel, on ajoute environ 40 mL d'eau pure à la solution basique de volume

$V_b = 30$  mL contenue dans le bécher, et on refait les mesures effectuées au cours de ce dosage.

Préciser en le justifiant si, à la suite de cette dilution, chacune des deux valeurs portées dans le tableau de mesures et relatives au :

- Volume de la solution acide ajoutée pour atteindre l'équivalence,
- pH du mélange réactionnel à l'équivalence

Reste inchangée, subit une augmentation ou une diminution.

6°) on considère le mélange après l'ajout de l'eau

a/ Calculer la nouvelle valeur du pH à l'équivalence

b/ Calculer les concentrations des espèces chimiques, autres que l'eau, présentes dans le mélange réactionnel à la demi-équivalence

### EXERCICE N°9

On dose une prise d'essai de 10 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration molaire  $C_B$  par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  de concentration molaire

$C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Au cours du dosage on suit au pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_A$  de la solution de chlorure d'hydrogène ajouté. On obtient la courbe de la figure (2)

1) Le montage expérimental qui nous permet de faire ce dosage acido-basique donné par la figure (3) de la page 5/5 à remplir et à rendre par le candidat

2) L'ammoniac est une base forte ou faible ?

Justifier graphiquement la réponse

3) Ecrire l'équation de la réaction de dosage

4) -a- Quel sont les points particuliers que présente

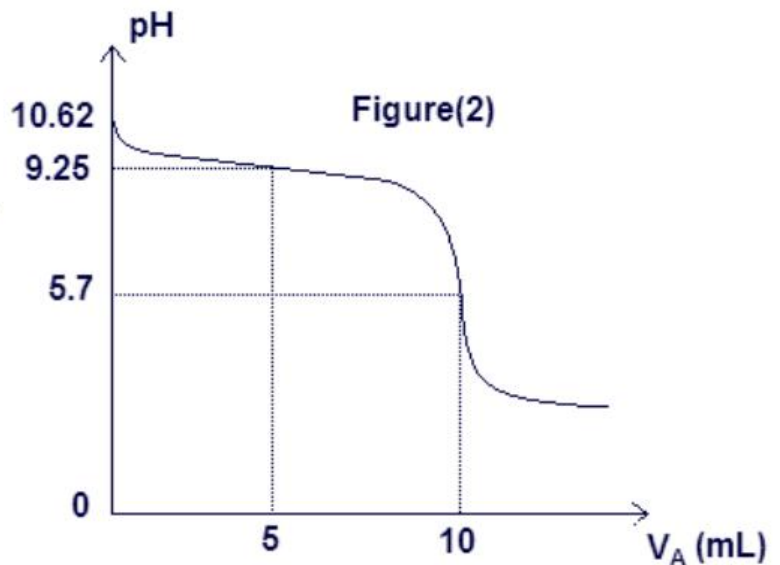
la courbe  $\text{pH} = f(V_A)$  dans le cas de ce dosage ?

-b- Déterminer graphiquement la valeur

de  $\text{pK}_a$  de couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

-c- Justifier le caractère de mélange

à l'équivalence acido-basique



5) Déterminer par deux méthodes la concentration molaire  $C_B$  de la solution d'ammoniac

6) On refait l'expérience de dosage précédente, mais en ajoutant 20 mL d'eau distillée au volume

$V_B = 10$  mL d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , on obtient une nouvelle solution ( $S'$ ).

-a- Déterminer la nouvelle valeur de pH initial de la solution ( $S'$ ), (avant l'ajout de l'acide).

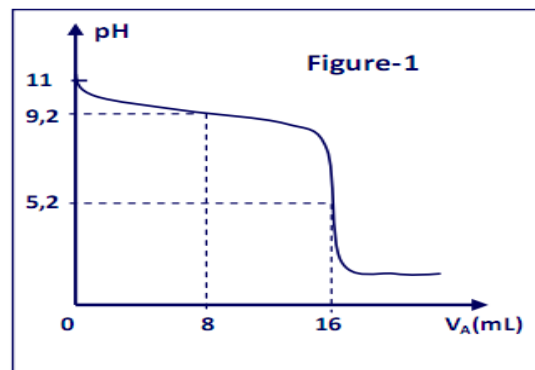
-b- La valeur de pH à l'équivalence acido-basique varie-t-elle ? Si oui dans quel sens, justifier la réponse

### EXERCICE N°10

Toutes les solutions aqueuses sont à 25°C, température à laquelle  $K_e=10^{-14}$ .

Dans un volume  $V_B=20\text{mL}$  d'une solution aqueuse (S) d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration molaire  $C_B$ , on verse progressivement une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{Cl}^-$ ) de concentration molaire  $C_A=0,1\text{mol.L}^{-1}$  et on mesure après chaque ajout le pH du mélange.

Les résultats des mesures ont représenté sur la courbe de la figure-1 traduisant l'évolution du pH du mélange en fonction du volume de la solution acide ajoutée.



1/ a. Calculer la concentration molaire  $C_B$  de la solution d'ammoniac.

b. Déterminer la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

2/ a. Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit au cours de ce dosage.

b. Calculer la constante d'équilibre  $K$  relative à cette réaction et montrer qu'elle est totale.

3/ a. Justifier la nature (acide, basique ou neutre) du mélange à l'équivalence.

b. Le mélange pour lequel  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$  possède des propriétés particulières.

Citer ces propriétés.

### EXERCICE N°11

Deux groupes d'élève  $G_1$  et  $G_2$  disposent :

- ✓ d'une solution aqueuse ( $S_b$ ) d'hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ) de volume  $V_b = 10\text{cm}^3$  et de concentration  $C_b$ .
- ✓ d'une solution aqueuse ( $S_a$ ) d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  de concentration molaire  $C_a = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ .

I – Le 1<sup>er</sup> groupe d'élève  $G_1$  dose le volume  $V_b$  de la solution ( $S_b$ ) par la solution ( $S_a$ ). Leur dosage a permis de tracer courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  (voir figure 1 de la feuille ci-jointe).

1°) Faire un schéma annoté (nom de matériel et nom des solutions) du dispositif expérimental qui permet de réaliser pour ce dosage.

2°) a – Montrer qu'il s'agit d'un dosage d'une base forte par un acide fort.

b – En déduire les coordonnées du point d'équivalence noté  $E$ .

3°) a – Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors de dosage.

b - Montrer qu'il s'agit d'une réaction totale.

4°) a – Définir l'équivalence acido-basique.

b – Déduire la concentration  $C_b$  de la solution basique.

5°) Préciser suivant le volume  $V_a$  d'acide ajouté la nature du milieu réactionnel au cours du dosage.

II – Le 2<sup>ème</sup> groupe  $G_2$  ajoute  $90\text{ cm}^3$  d'eau pure au volume  $V_b$  de la solution ( $S_b$ ) et effectue le même dosage que le 1<sup>er</sup> groupe, l'équivalence est obtenue pour un volume d'acide versé  $V_{aE} = 10\text{ mL}$ .

1°) Justifier que le volume de la solution d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence est le même pour les deux groupes ?

2°) Déterminer la concentration initiale  $C'_b$  de la solution ( $S_b$ ) diluée.

3°) a- Déterminer le pH de la solution ( $S_b$ ) diluée.

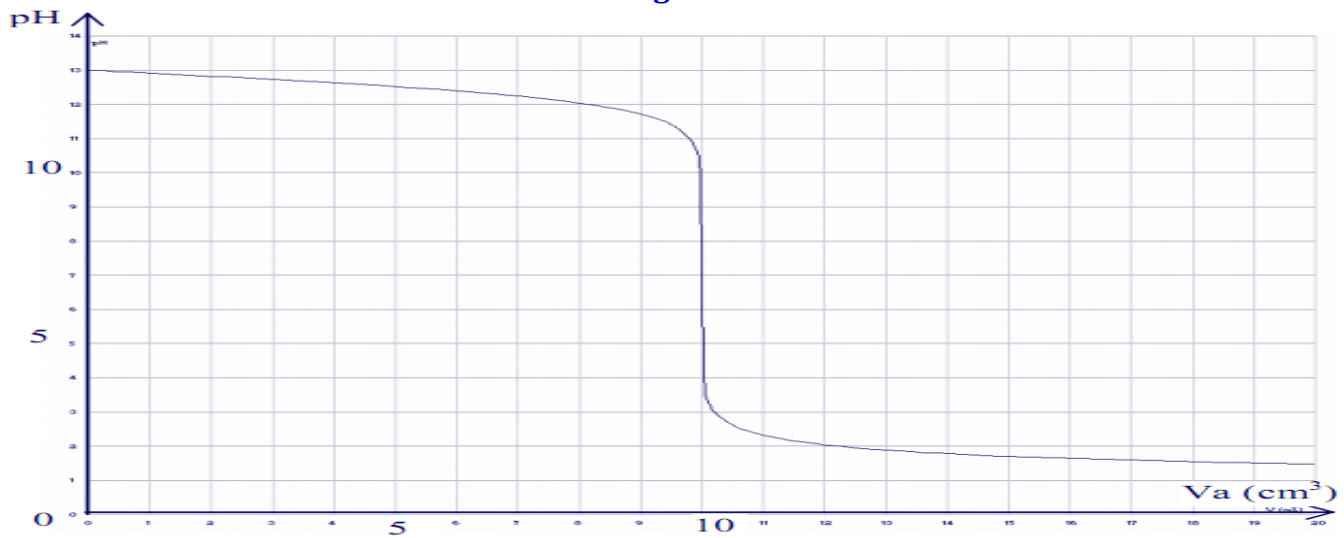
b- Tracer l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  sur la figure 1 de la feuille ci-jointe et à rendre avec la

III – 1°) Définir la zone de virage d'un indicateur colorée.

2°) On donne le tableau suivant :

Indicateur coloré	Zone de virage
Rouge de méthyle	$4,6 \leq \text{pH} \leq 6,2$
Bleu de bromothymol	$6,2 \leq \text{pH} \leq 7,6$
Phénolphthaléine	$8,2 \leq \text{pH} \leq 10$

Préciser l'indicateur coloré convenable, pour reconnaître le point d'équivalence du dosage précédent, en absence d'un pH-mètre.

**EXERCICE N°12**

On dose un volume  $V = 20\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'acide  $A_1H$  de molarité  $C_a$ , puis un volume  $V' = 20\text{ml}$  d'une solution d'acide  $A_2H$   $C'_a$  par une solution d'hydroxyde de sodium de molarité  $C_b = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . On suit ces dosages par pH métrie et on obtient les deux graphes 1 et 2, respectivement de  $A_1H$  et  $A_2H$  (voir figure-1-).

1- a- Préciser graphiquement la force de chaque acide. Justifier.

b- Ecrire l'équation de la réaction de dissociation ionique de chaque acide dans l'eau, en précisant les couples mis en jeux.

c- Déterminer les coordonnées des points d'équivalences, en précisant la méthode utilisée sur la figure -1-.

d- Calculer la concentration de chaque acide.

e- Calculer le taux d'avancement de la réaction de dissociation de chaque acide et retrouver les résultats de la question -1-a-.

2- En basant sur la courbe du dosage de l'acide faible :

a- calculer la concentration de toutes les espèces chimiques autre que l'eau présentes en solution quand  $V_B = 0\text{ml}$  de solution de NaOH.

b- En déduire la constante d'acidité  $K_a$  et le  $pK_a$  du couple acide/base correspondant.

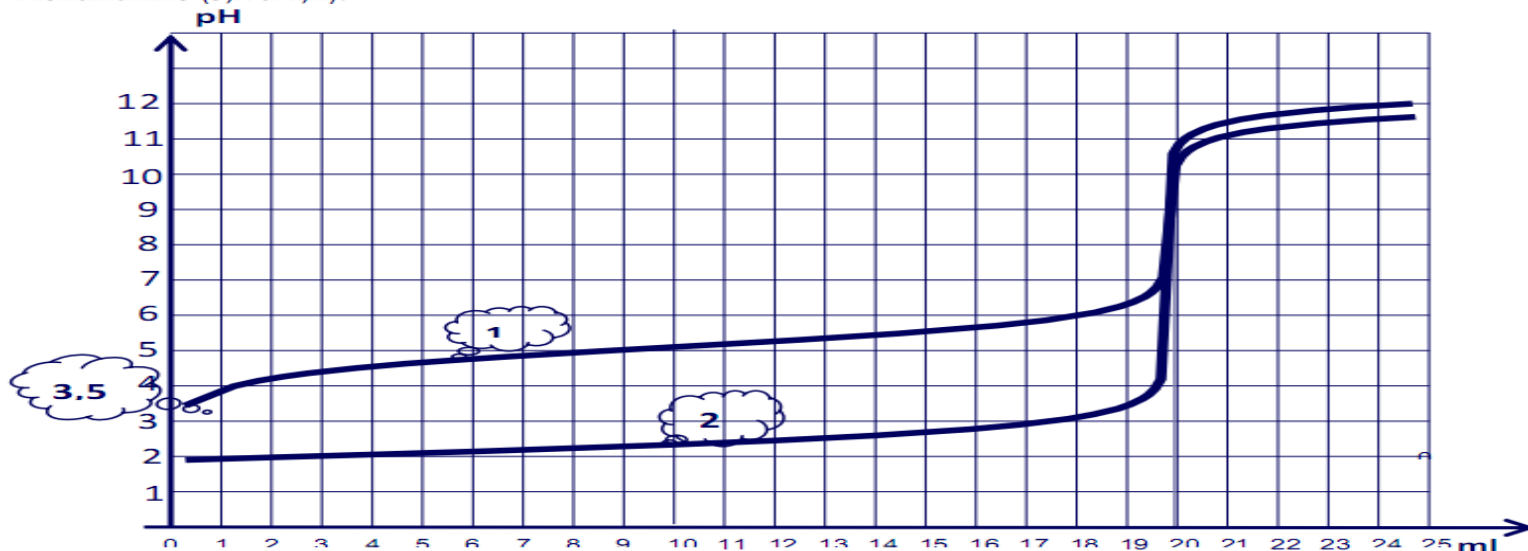
c- Déterminer graphiquement  $pK_a$  du couple de cet acide faible. La comparer avec le résultat trouvé précédemment.

3- Parmi ces indicateurs colorés, dont on donne la zone de virage, lequel doit-on choisir pour chacun de ces dosages ? Justifier.

Bleu de Bromothymol (6 à 7,6)

Phénolphtaléine (8,3 à 10)

Hélianthine (3,2 à 4,4).

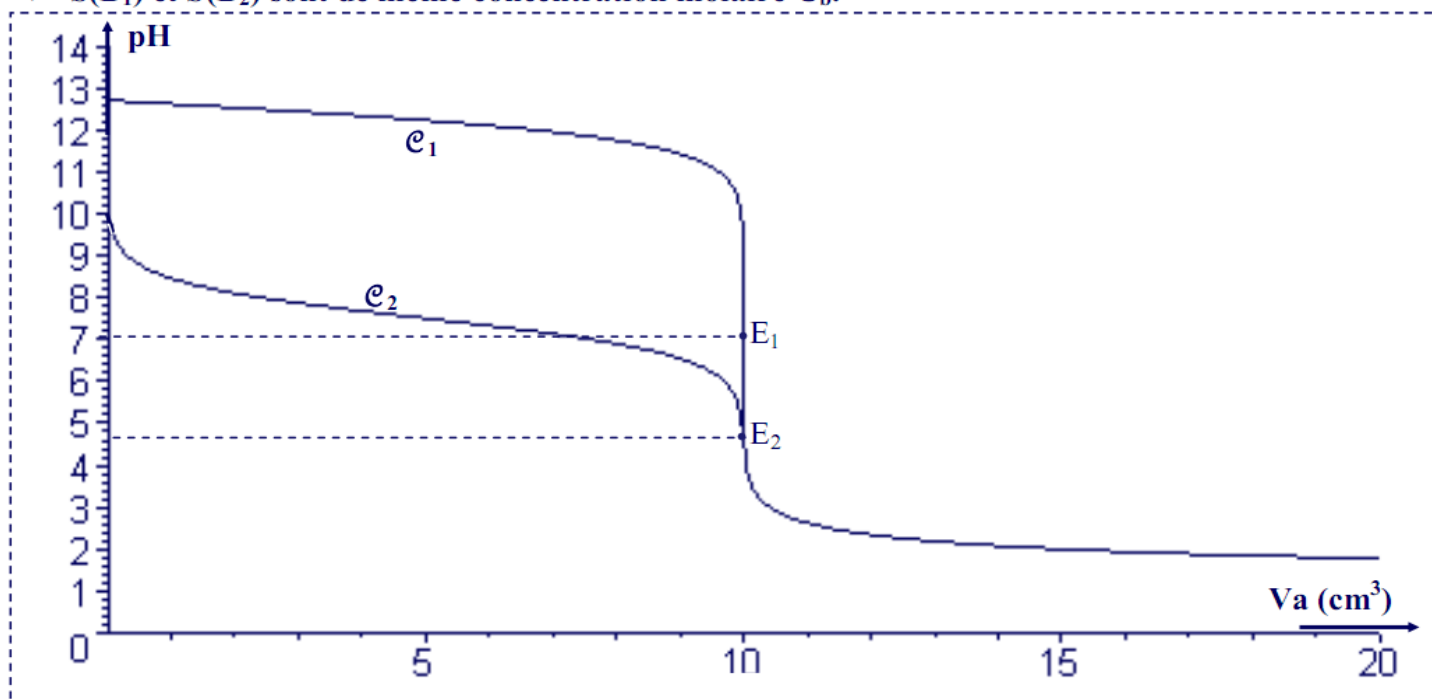




Le dosage pH-métrique de deux solutions basiques  $S(B_1)$  et  $S(B_2)$  par une même solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration molaire  $C_a = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a permis de tracer les courbes d'évolution du pH en fonction du volume d'acide ajouté :

**Données :**

- Le volume initial pour chacune des deux solutions basiques est  $V_b = 10 \text{ cm}^3$ .
- $S(B_1)$  et  $S(B_2)$  sont de même concentration molaire  $C_b$ .



1/ a) La comparaison des pH des solutions basiques initiales permet-elle d'apprécier la force relative des deux bases étudiées ? Justifier la réponse.

b) La base  $B_1$  est faible. Identifier parmi les courbes  $\mathcal{C}_1$  ou  $\mathcal{C}_2$  celle qui correspond au dosage de la base  $B_1$  par une solution d'acide chlorhydrique.

2/ a) Déterminer les pH aux points d'équivalence.

b) La comparaison des pH aux points d'équivalences dans les deux dosages confirme-t-elle la réponse à la 1<sup>ère</sup> question ? Justifier.

3/ Comparer les pH des deux solutions après le point d'équivalence et à volume égal d'acide versé. Expliquer ce résultat.

4/ On s'intéresse au dosage de base faible  $B_1$ .

a) Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage de la base faible  $B_1$ .

b) Justifier le caractère acide de la solution obtenue à l'équivalence.

c) Définir l'équivalence acido-basique. En déduire la valeur de  $C_b$ .

d) Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple acide / base correspondant à la base faible  $B_1$ .

e) Déterminer, par le calcul, la valeur du  $pH_E$  lorsque le point d'équivalence sera atteint.

5/ On dilue la solution initiale de la base faible  $B_1$  (en maintenant la température constante) puis on dose la solution obtenue avec la même solution d'acide chlorhydrique.

Quelle est l'influence de cette dilution sur :

a) Le volume  $V_{aE}$  de la solution d'acide ajoutée pour obtenir l'équivalence.

b) La valeur du  $pH_E$  lorsque le point d'équivalence sera atteint.

**EXERCICE N°143**

Le dosage pH-métrique de deux solutions acides S(A) et S(B) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a permis de tracer les courbes d'évolution du pH en fonction du volume de base ajoutée :

Données :

- Le volume initial pour chacune des deux solutions acides est  $V_a = 10 \text{ cm}^3$ .
- S(A) et S(B) sont de même concentration molaire  $C_a = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- 

1/ a) La comparaison des pH des solutions acides initiales permet-elle d'apprécier la force relative des deux acides étudiés ? Justifier la réponse.

b) L'acide B est faible. Identifier parmi les courbes  $\mathcal{C}_1$  ou  $\mathcal{C}_2$  celle qui correspond au dosage de l'acide B par la solution d'hydroxyde de sodium.

2/

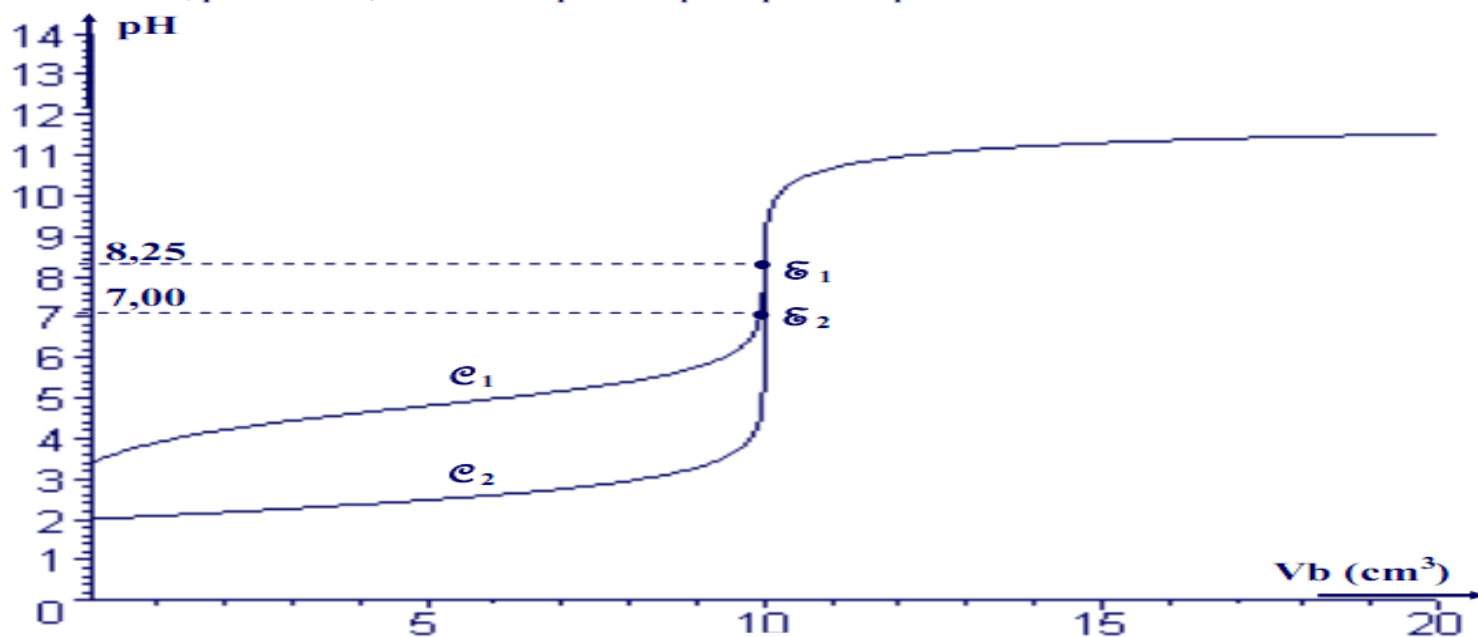
- Déterminer les pH aux points d'équivalence.
- La comparaison des pH aux points d'équivalences dans les deux dosages confirme-t-elle la réponse à la 1<sup>ère</sup> question ? Justifier.

3/ Comparer les pH des deux solutions après le point d'équivalence et à volume égal de base versée. Expliquer ce résultat.

4/ Déterminer à partir des courbes le pKa du couple acide / base correspondant à l'acide faible.

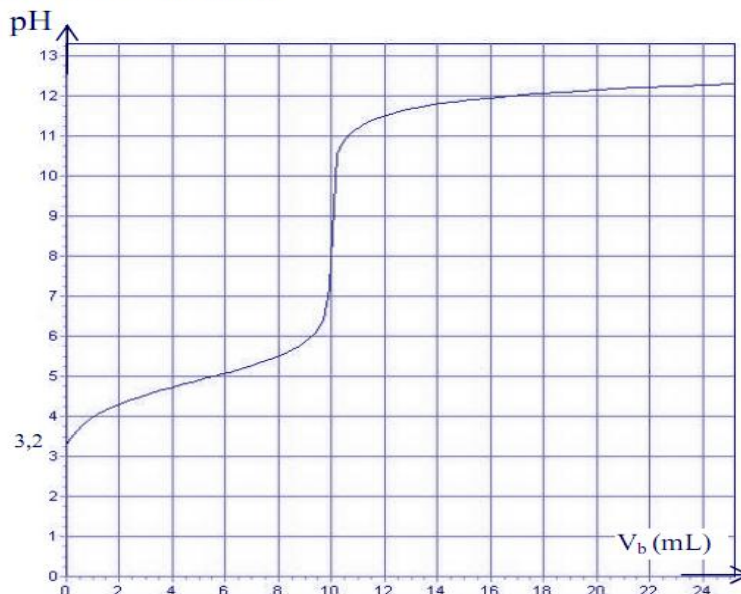
5/ On prélève un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution d'acide faible et on lui ajoute un volume d'eau pure  $V_e = 50 \text{ mL}$ , la solution ainsi obtenue est dosée par la même solution d'hydroxyde de sodium.

Déterminer, par le calcul, la valeur du  $\text{pH}_E$  lorsque le point d'équivalence sera atteint.



### EXERCICE N°15

On se propose de réaliser le dosage phmétrique d'une solution  $S_a$  d'acide propanoïque  $C_2H_5CO_2H$ . Pour cela on introduit un volume  $V_a = 10$  ml de cette solution et un volume  $V_e$  d'eau dans un bécher qu'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de molarité  $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  de la figure ci-dessous.



- 1) a- Faire un schéma annoté du dispositif du dosage.  
b- Indiquer l'intérêt de l'ajout du volume  $V_e$  d'eau.
- 2) Justifier que l'acide propanoïque est un acide faible.
- 3) a- Définir l'équivalence acido-basique.  
b- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.  
c- Déterminer la molarité  $C_a$  de la solution  $S_a$ .
- 4) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit au cours de ce dosage.  
b- Interpréter le caractère basique ( $\text{pH}_E > 7$ ) du mélange à l'équivalence.
- 5) a- Préciser la nature du mélange pour  $V_b = 5$  mL. Donner ses propriétés.  
b- Déduire la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple correspondant à l'acide propanoïque.
- 6) Déterminer le volume  $V_e$  d'eau ajouté.
- 7) On donne le tableau suivant :

Indicateur coloré	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
Thymolphtaléine	incolore	bleu	9,4 ---- 10.6
Rouge de crésol	jaune	Rouge	7,4 --- 9

- a- Indiquer la couleur de la solution  $S_a$  avec chaque indicateur ( $V_b = 0$  mL).
- b- Préciser l'indicateur le plus convenable à ce dosage.
- c- Justifier l'utilisation d'un indicateur coloré lors d'un dosage.

CorrectionEXERCICE N°1

① Puisqu'on a la même concentration, on peut donc comparer les forces des acides par le pH.

On a 3,4 et  $2 < 7$  : pH acide. L'acide le plus fort lui correspond le pH le plus faible.

On a  $pH = 12 > 7$  : pH basique

D'où : pour (S<sub>1</sub>) (HCl) :  $pH_1 = 2$   
 (S<sub>2</sub>) (CH<sub>3</sub>COOH) :  $pH_2 = 3,4$   
 (S<sub>3</sub>) (NaOH) :  $pH_3 = 12$ .

② On a HCl est un acide fort donc  $pH_1 = -\log C \Leftrightarrow C = 10^{-pH_1}$

(AN)  $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

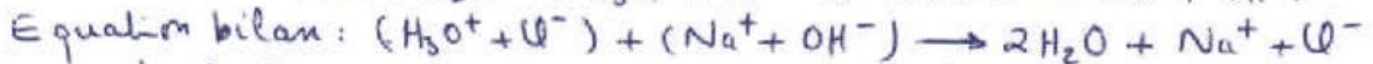
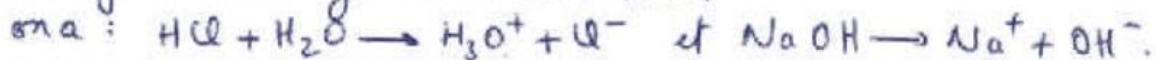
③ CH<sub>3</sub>COOH : acide faible, faiblement ionisé donc :

$$pH_2 = \frac{1}{2} (pK_a - \log C) \Leftrightarrow pK_a = 2pH_2 + \log C$$

(AN)  $pK_a = 2 \times 3,4 + \log 10^{-2} = 6,8 - 2 = 4,8$ .

II

① soit : dosage 1 : dosage de l'acide HCl.



La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14} ; \text{valeur très grande : réaction pratiquement totale.}$$

soit : dosage 2 : dosage de l'acide CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.



Au cours de l'addition progressive de (S<sub>3</sub>), les ions OH<sup>-</sup> de (S<sub>3</sub>) neutralisent les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de (S<sub>2</sub>) selon l'équation



(1) et (2) donne l'équation bilan :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-pK_a}}{K_e}$$

(AN)  $K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2}$  : valeur très grande : Réaction pratiquement totale.

② La courbe a présente un seul point d'inflexion E :  
La courbe a correspond au dosage de ( $S_1$ ) dosage d'un acide fort par une base forte.

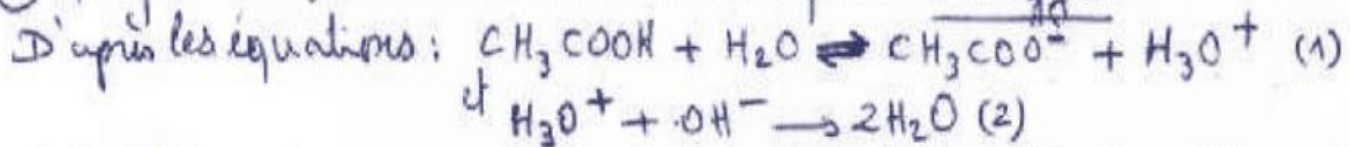
La courbe b présente deux points d'inflexions D et E' : La courbe b correspond au dosage de ( $S_2$ ) : dosage d'un acide faible par une base forte.

③ d'équivalence acido-basique est le point où on a :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{acide}} = n(\text{OH}^-)_{\text{base}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pour dosage 1: } C \cdot V_1 = C \cdot V_E \Leftrightarrow \boxed{V_E = V_1} \\ \text{Pour dosage 2: } C \cdot V_2 = C \cdot V_{E'} \Leftrightarrow \boxed{V_{E'} = V_2} \end{array} \right\} V_E = V_{E'} = 10 \text{ cm}^3$$

④ Au point E', on a un caractère basique. En effet :



et à l'équivalence acido-basique on a des molécules d'eau (neutres) et les ions  $\text{Na}^+$  (ions neutres) et les ions  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  (ions à caractère basique) d'où le résultat.

⑤ Courbe a	$\text{pH}_A = 2$	$\text{pH}_E = 7$	
Courbe b	$\text{pH}_A = 3,4$	$\text{pH}_{E'} = 8,4$	$\text{pH}_D = 4,8$

En effet :  $\text{pH}_A = 2$  : le pH initial de ( $S_1$ ).  
 $\text{pH}_A = 3,4$  : " " " " ( $S_2$ )

$\text{pH}_E = 7$  : car on a un dosage d'un acide fort par une base forte

$\text{pH}_{E'} = 8,4$  : car d'après ④ on a le caractère basique du mélange.

$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  : base faible d'où  $\text{pH}_{E'} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$

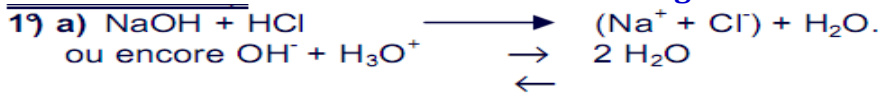
AN :  $\text{pH}_{E'} = \frac{1}{2}(4,8 + 14 - 2) = 8,4$ .

$\text{pH}_D = 4,8$  : D est un point de demi-équivalence :  $\text{pH}_D = \text{pK}_a = 4,8$

⑥ Dosage 1 :  $\text{pH}_E = 7$  : utilisation du B.B.T car  $\text{pH}_E \in [6,2; 7,6]$ .

Dosage 2 :  $\text{pH}_{E'} = 8,4$  : " " du phénolphthaleïne car  $\text{pH}_{E'} \in [8; 10]$ .

## EXERCICE N°2



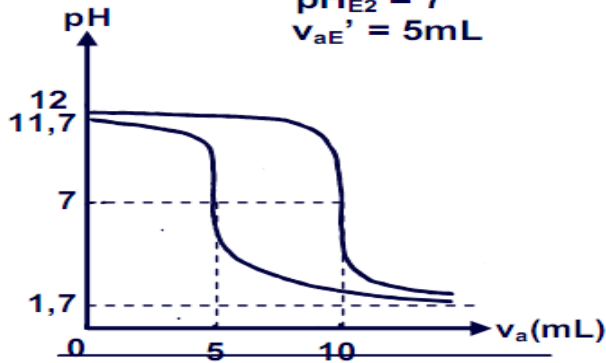
2) C'est le point pour lequel les quantités d'acide et de base introduites sont équivalentes.

$$\text{Donc, } c_a \cdot v_{aE} = c_b \cdot v_b \Rightarrow v_{aE} = \frac{c_b}{c_a} v_b = 10 \text{ mL}$$

$$\text{3) De même } v_{aE}' = \frac{c_b'}{c_a} v_b' = 5 \text{ mL}$$

$$\begin{array}{l} * \text{ Pour la solution (S}_1\text{): } \text{pH}_{i1} = \text{pK}_e + \log c_b = 12 \\ \text{pH}_{E1} = 7 \\ v_{aE} = 10 \text{ mL} \end{array}$$

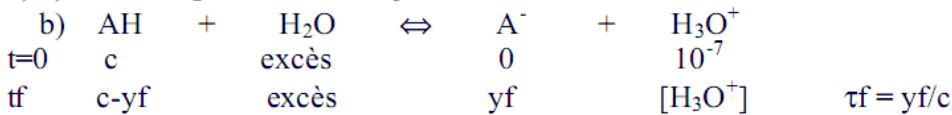
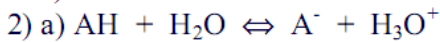
$$\begin{array}{l} * \text{ Pour la solution (S}_2\text{): } \text{pH}_{i2} = \text{pK}_e + \log c_b' = 11,7 \\ \text{pH}_{E2} = 7 \\ v_{aE}' = 5 \text{ mL} \end{array}$$



### EXERCICE N°3

$$1) \text{ a) } C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow V_1 = 5 V_0.$$

$$\text{b) } 20 \text{ mL} - 100 \text{ mL}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + yf \Rightarrow \tau f = [\text{H}_3\text{O}^+]/c$$

$$\text{c) } k_a = y_f^2/c = c\tau^2 \rightarrow \tau^2 = k_a/c \rightarrow \log \tau = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c)$$

$$\begin{array}{l} 3) \text{ a) } \quad \text{So} \quad \text{S}_1 \\ \text{pH} \quad 3,1 \quad 3,4 \\ \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]/c \quad 0,016 \quad 0,04 \end{array}$$

b) La dilution augmente  $\tau$  donc augmente l'ionisation de l'acide.

c)  $\pi = n(\text{A}^-) \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+) / V \cdot n(\text{AH})$ ,  $\pi < k \rightarrow$  sens de l'ionisation.

$$4) \text{ a) } \log(\tau f / 0,04) = \frac{1}{2} \log c_2 / c_1 = -\frac{1}{2} \log(10^{-4} / 10^{-2}) = 1 \rightarrow \tau f = 0,4 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] / 10^4 = 0,4 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4,4$$

$$\text{b) } \text{pH} < 6 \rightarrow \text{on néglige les ions de l'eau} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c\tau f$$

$$\tau f = [\text{H}_3\text{O}^+] = /c_2 = 10^{-4,5} / 10^{-4} = 0,3 > 0,05 \rightarrow \text{AH n'est pas faiblement ionisé}$$

### EXERCICE N°4

1)

	A	B	C	D
(S)	Acide fort	Acide faible	Base faible	Base forte
(S')	Base forte	Base forte	Acide fort	Acide fort

$$2) \text{ A et B } \text{pH} = 12 = \text{pK}_e + \log c' \rightarrow c' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{C et D } \text{pH} = 2 = -\log c' \rightarrow c' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3) Rouge de crésol car  $\text{pH}_E > 7$  qu'on le trouve dans sa zone de virage.

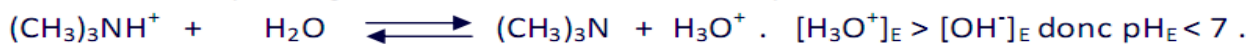
### EXERCICE N°5

1°) a) La courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  présente 3 concavités donc 2 points d'inflexion ( un point d'équivalence et un point de demi équivalence ) , elle représente le dosage d'une solution de base faible par une solution d'acide fort . Comme ,  $\text{HCl}$  est un acide fort alors  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  est une base faible .



2°) a) A l'équivalence ,  $\text{pH}_E < 7$  à  $25^\circ\text{C}$  donc la solution ( $S_E$ ) est acide .

Justification : A l'équivalence , la solution ( $S_E$ ) renferme les ions  $\text{Na}^+$  inertes et  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  sont des acides faibles qui réagissent dans l'eau suivant l'équation :



b) A la demi-équivalence ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] = [(\text{CH}_3)_3\text{N}]$  soit  $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]}{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]}\right) = \text{pKa} .$

Graphiquement , pour  $V_a = \frac{V_{aE}}{2} = 6 \text{ mL}$  ;  $\text{pKa} = \text{pH}_{1/2} = 9,6$  .

c) A l'équivalence ,  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C)$  où  $C = [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] = \frac{C_b V_b}{V_b + V_{aE}}$  .

A.N :  $C = 10^{(\text{pKa} - 2 \text{pH})} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  . et  $V_b = \frac{C V_{aE}}{C_b - C} = 24 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 24 \text{ mL}$  .

d) A l'équivalence  $n_a = n_b$  soit  $C_a V_{aE} = C_b V_b$  d'où :  $C_a = \frac{C_b V_b}{V_{aE}} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$  .

3°) Pour  $V_a = 6 \text{ ml} = \frac{V_{aE}}{2}$  , le mélange est à la demi-équivalence : la solution obtenue est une solution tampon dont les propriétés sont :

- Son pH ne varie pas lors d'une dilution modérée .
- Son pH varie peu lors de l'addition d'une quantité modérée d'acide ou de base .

### EXERCICE N°5

a/ A l'équivalence

$$C_A V_A = C_B \cdot V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{0,1 \cdot 24}{20} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1} .$$

b/ A la demi équivalence  $V_B = 12 \text{ mL}$  ;  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$  ;

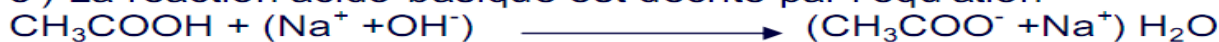
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) \Rightarrow \text{pH}_{1/2} = \text{pKa} = 4,8$$

3°) La constante de la réaction est  $K =$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_e} = 1,58 \cdot 10^9 \gg 1$$

4°) En utilisant la méthode des tangentes on trouve :  $\text{pH}_E = 8,8$  et  $V_{BE} = 24 \text{ mL}$

5°) La réaction acido-basique est décrite par l'équation



La solution obtenue à l'équivalence est une solution aqueuse d'éthanoate de sodium  $(\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+)$  dans laquelle

$\text{Na}^+$  est un ion indifférent

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  est une base faible c'est la base conjuguée de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$

la solution a un caractère basique  $\text{pH} > 7$

### EXERCICE N°6



$$2) \dots \dots \dots ; \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_b)$$

3)



$\square b/$  L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on réalise un mélange équimolaire d'acide et de base.

$$\text{A l'équivalence } C_a V_a E = C_b V_b \Rightarrow C_b = \frac{C_a V_a E}{V_b} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$4) \text{ A la demi-équivalence } [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] \text{ or } \text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}\right) \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 9,2.$$

5)

• L'ajout ne modifie pas la quantité de base dosée  $\Rightarrow$  le volume de la solution acide ajoutée

pour atteindre l'équivalence, reste inchangé

• A l'équivalence la solution est acide, or l'ajout de l'eau avant le dosage fait diluer cette solution par rapport au premier dosage  $\Rightarrow$  Le  $\text{pH}_E$  augmente

6)

$$\square a/ \text{pH}_E = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \frac{C_b V_b}{V_a + V_b + V_e}) = 5,36$$

$\square b/$  Les espèces chimiques présentes dans le mélange sont  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$

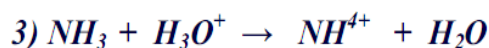
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{OH}^-] = K_e \cdot 10^{\text{pH}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = \frac{C_b V_b}{2(V_{aE/2} + V_b + V_e)} = 1,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_{aE/2}}{V_{aE/2} + V_b + V_e} = 1,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

### EXERCICE N°7

*Solution de  $\text{NH}_3$  ;  $\{C_B \text{ inconnue ; } V_B = 10 \text{ mL}\}$*

1) Voir figure (3) page 5/5

2) La courbe  $\text{pH} = f(V_A)$  a deux points d'inflexion ; et  $\text{pH}_E$  est acide : montre bien que l'ammoniac est base faible



4) a) Il y a trois points particuliers :

\* pour  $V_A = 0 \text{ mL}$  ; où  $\text{pH}_0 = 10,62 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_B)$  ; avec  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

\* pour  $V_A = V_{AE}$  ; où  $\text{pH}_E = 5,7$  est acide : point d'équivalence

\* pour  $V_A = V_{AE}/2$  ; où  $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,25$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  : point de demi-équivalence



b) Au point de demi-équivalence :  $pH = pK_a = 9,25$

c) A l'équivalence acido-basique :  $n(NH_3) = n(H_3O^+)$  ; le mélange contient uniquement  $NH_4^+$  ;  $Cl^-$  ; et  $H_2O$  en ionisation ; or  $NH_4^+$  est un acide conjugué d'une base faible, il est faible et  $Cl^-$  est une base conjuguée d'un acide fort : elle est inerte (ion spectateur), donc le mélange se comporte comme une solution aqueuse d'acide faible  $NH_4^+$  par conséquent le caractère du mélange à l'équivalence est acide

5) Au point d'équivalence, on a :  $C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE} \Rightarrow C_B = (C_A \cdot V_{AE}) / V_B$  ; avec  $V_{AE} = 10 \text{ mL}$

$$C_B = (0,01 \cdot 10 \cdot 10^{-3}) / 10 \cdot 10^{-3} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

2ème méthode : Au point ordonné à l'origine (où  $V_A = 0$ )

$$pH_0 = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C_B) \text{ avec } pH_0 = 10,62 \text{ et } pK_a = 9,25 \Rightarrow \log C_B = 2pH_0 - pK_a - pK_e$$

$$\Rightarrow C_B = 10^{(2pH_0 - pK_a - pK_e)} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

6) a) La dilution de (S) donne une nouvelle solution (S') de concentration initiale  $C'_B$  et de pH initial  $pH'_0$  telles

$$\text{que : } C'_B = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{eau}} = (0,01 \cdot 10 \cdot 10^{-3}) / 30 \cdot 10^{-3} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH'_0 = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C'_B) = \frac{1}{2}(9,25 + 14 + \log(3,33 \cdot 10^{-3})) = 10,38$$

b) Au point d'équivalence le milieu est acide pour ce dosage et on sait que la dilution avec l'eau augmente le pH donc il y a augmentation de pH d'équivalence.

### EXERCICE N°8

1) a) A l'équivalence acido-basique

$$C_B V_B = C_A V_{AE} \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B}$$

AN :  $C_B = \frac{0,1 \times 16 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$

b) Le  $pK_a = 9,2$  (point de  $\frac{1}{2}$  équivalence)

2) a)  $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$

b)  $K = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_3] [H_3O^+] [OH^-]} = \frac{K_B}{K_e} = \frac{K_e / K_A}{K_e}$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-pK_A}} = 10^{pK_A} = 10^{9,2}$$

$$K = 1,58 \cdot 10^9 \gg 10^4 \Rightarrow \text{La réaction de dosage est totale}$$

3) a) Le mélange est acide à l'équivalence  $pH_E = 5,2$   
 Justification : À l'équivalence, la totalité des molécules  $NH_3$  se sont transformées en ions  $NH_4^+$  (acide faible) cet ion  $NH_4^+$  réagit partiellement avec l'eau pour donner des ions  $H_3O^+$  selon l'éq. :  
 $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

b) Lorsque  $[NH_3] = [NH_4^+]$ , le mélange est à la demi-équivalence : solution tampon  
 - Le pH varie légèrement lors d'une addition modérée :  
 - de l'eau distillée  
 - d'une solution acide  
 - d'une solution basique

### EXERCICE N°9

1°) Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.

2°) a – Montrons qu'il s'agit d'un dosage d'une base forte par un acide fort. La courbe de dosage présente un seul point d'inflexion donc correspond au dosage d'une base forte par un acide fort. **(0,25 pt)**

b – Déduisons les coordonnées du point d'équivalence noté E.

On adoptant la méthode des tangentes, on trouve le point d'équivalence a pour coordonnées E (  $10 \text{ cm}^3$ ,  $\text{pH} = 7$ ) **(0,25 pt)**

3°) a – Ecrivons l'équation de la réaction qui se produit lors de dosage.

**(0,25 pt)**



b - Montrer qu'il s'agit d'une réaction totale.

On admet que cette réaction est limitée alors sa constante d'équilibre

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{K_e} = 55,56 \cdot 10^{14} \rightarrow +\infty \text{ alors la réaction est totale } \mathbf{(0,25 \text{ pt})}$$

4°) a – L'équivalence acido-basique lorsque le nombre de moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  capable d'être donnés par la solution acide est égal au nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  capables d'être donnés par la solution basique. **(0,25 pt)**

On peut écrire alors  $n_a = n_b$  ou  $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$

b- Déduisons la concentration  $C_b$  de la solution basique.

A l'équivalence acido-basique, on peut écrire alors  $n_a = n_b$  ou  $C_a \cdot V_{aE} = C_b \cdot V_b$  d'où

$$C_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_b} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \mathbf{(0,5 \text{ pt})}$$

5°) Précisons suivant le volume  $V_a$  d'acide ajouté la nature du milieu réactionnel au cours du dosage.

- $V_a < V_{aE}$   $\text{pH} > \text{pH}_N = 7$  milieu basique.
- $V_a = V_{aE}$   $\text{pH} = \text{pH}_N = 7$  milieu neutre.
- $V_a > V_{aE}$   $\text{pH} < \text{pH}_N = 7$  milieu acide.

**(0,25 pt)**

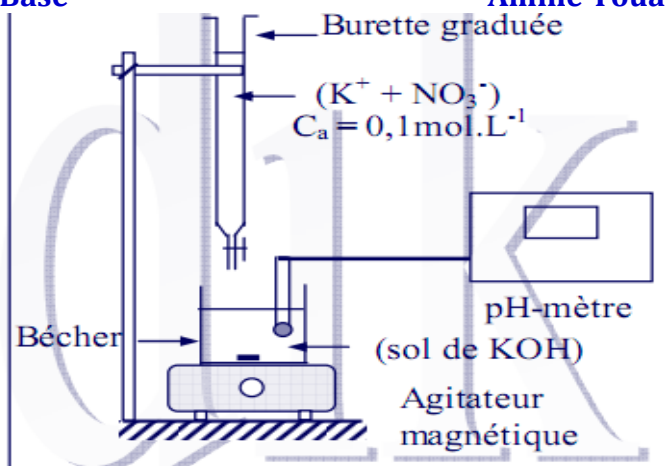
## II-

1°) Justifions que le volume de la solution d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence est le même pour les deux groupes ?

Lorsqu'on ajoute de l'eau le nombre de soluté reste le même mais la molarité change telle que  $C'_b \cdot V'_b = C_b \cdot V_b$  or à l'équivalence  $C_a \cdot V_{aE} = C_b \cdot V_b$  donc  $C_a \cdot V_{aE} = C'_b \cdot V'_b$  d'où le volume de l'acide versé à l'équivalence reste le même. **(0,25 pt)**

2°) Déterminons la concentration initiale  $C'_b$  de la solution ( $S_b$ ) diluée.

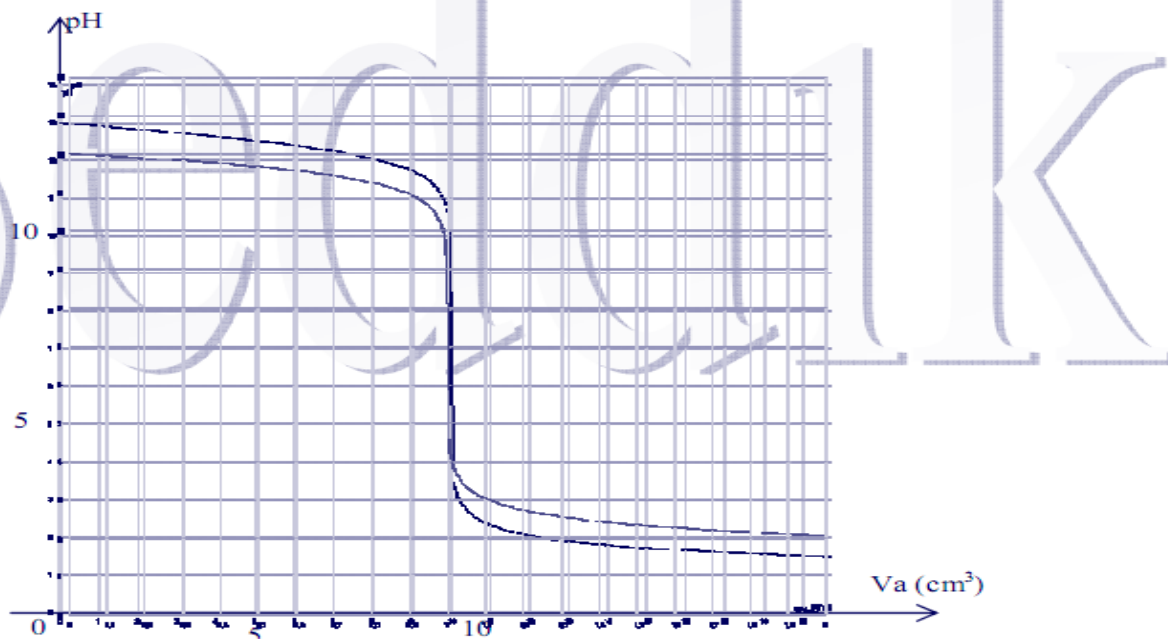
D'après ce qui précède, on a  $C_a \cdot V_{aE} = C'_b \cdot V'_b$  d'où  $C'_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V'_b} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  **(0,25 pt)**



3°) a- Déterminons le pH de la solution ( $S_b$ ) diluée. (0,25 pt)

La base étant forte alors le  $pH' = pK_e + \log C'_b = 14 - 2 = 12$

b- Traçons l'allure de la courbe  $pH = f(V_a)$  sur la figure 1 de la feuille ci-jointe et à rendre avec la copie.



(0,5 pt)

III -

1°) La zone de virage d'un indicateur coloré est une zone de pH où l'indicateur prend sa teinte sensible. (0,25 pt)

2°) Précisons l'indicateur coloré convenablement, pour reconnaître le point d'équivalence du dosage précédent, en absence d'un pH-mètre.

L'indicateur coloré convenable est le B.B.T car sa zone de virage encadre le pH du point

### EXERCICE N°10

1-a- la courbe (1) possède deux points d'inflexion donc il s'agit d'une courbe du dosage d'un acide faible par une base forte d'où l'acide  $A_1H$  est un acide faible.

Par élimination la courbe (2) est la courbe du dosage de l'acide fort.

b-  $A_1H + H_2O \leftrightarrow A_1^- + H_3O^+$  Les couples sont:  $A_1H / A_1^-$  et  $H_3O^+ / H_2O$

$A_2H + H_2O \rightarrow A_2^- + H_3O^+$  Les couples sont:  $A_2H / A_2^-$  et  $H_3O^+ / H_2O$

c-  $E_1(20ml, 8,5)$  et  $E_1(20ml, 7)$

d-  $C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow C_a = C_b V_b / V_a = 10^{-2} mol.l^{-1}$

$C'_a V_a = C_b V_b \Rightarrow C'_a = C_b V_b / V_a = 10^{-2} mol.l^{-1}$

e-  $\zeta_1 = \frac{[H_3O^+]}{C_a} = 10^{-3,5} / 10^{-2} = 10^{-1,5} < 1$  l'acide  $A_1H$  est faiblement dissocié

$\zeta_2 = \frac{[H_3O^+]}{C'_a} = 10^{-2} / 10^{-2} = 1$  l'acide  $A_1H$  est dissocié totalement

2- a- les entités présents sont :  $A_1H, A_1^-, H_3O^+$  et  $OH^-$

$[H_3O^+] = 10^{-3,5} mol.L^{-1}$   $[OH^-] = 10^{-10,5} mol.L^{-1}$   $[A^-] = 10^{-3,5} mol.L^{-1}$

$[A_1H] = 10^{-2} - 10^{-3,5} = 9,68 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$

b-  $K_a = [H_3O^+] \cdot [A^-] / [A_1H] = 2,99 \cdot 10^{-4} = 10^{-5} \rightarrow pK_a = -\log(K_a) = 5$

c-  $pK_a = pH_{1/2} = 5$

3- pour le dosage de l'acide  $A_1H$  on utilise phénolphthaline car  $8,3 < pH_E = 8,5 < 10$

pour le dosage de l'acide  $A_2H$  on utilise BBT car  $6 < pH_E = 7 < 7,6$

### EXERCICE N°11

**1-a-** La comparaison des pH des solutions basiques initiales permet d'apprécier les forces relatives des deux bases car ces deux solutions ont la même concentration ( La base la plus forte est celle qui a le pH le plus grand)

**b-** La base  $B_1$  est faible donc sa courbe de dosage contient deux points d'inflexion donc il s'agit de la courbe  $\mathcal{C}_2$

**2-➤** Dosage de la base  $B_1$  :  $\text{pH}_{E2} = 4,6$

Dosage de la base  $B_2$  :  $\text{pH}_{E1} = 7$

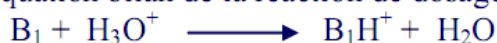
➤ La comparaison des pH à l'équivalence confirme la réponse à la 1<sup>ère</sup> question car le pH à l'équivalence est celui de l'**acide conjugué de la base dosée**. Plus la base est forte plus son acide conjugué est faible donc plus  $\text{pH}_E$  est grand tout en restant inférieur ou égal à 7.

Dans le cas de la base forte, son acide conjugué est inerte donc  $\text{pH}_E = 7$

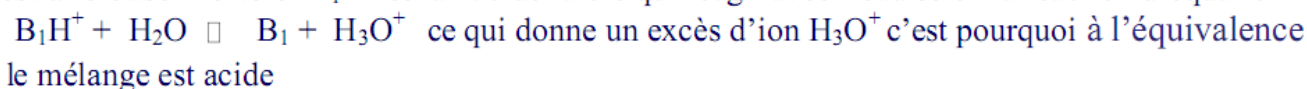
Dans le cas de la base faible, son acide conjugué est faible donc  $\text{pH}_E < 7$

**3-** Après l'équivalence, les pH des deux solutions à volume égal d'acide versé sont égaux car après l'équivalence la base faible est totalement dissociée comme le cas de la base forte.

**4- a-** L'équation bilan de la réaction de dosage de la base faible  $B_1$ .



**b)** A l'équivalence toute la base faible est transformée en son acide conjugué donc les espèces chimiques qu'on doit avoir à l'équivalence autre que l'eau sont  $B_1H^+$  ( $H_3O^+$ )<sub>eau</sub>, ( $OH$ )<sub>eau</sub> et  $Cl^-$  or  $Cl^-$  est une base inerte et  $B_1H^+$  est un acide faible qui réagit avec l'eau selon la réaction d'équation



**c)** L'équivalence acido- basique est l'état où la quantité de matière d'acide ajouté est égale à celle de la base initialement présente

$$\text{On a } n_B = n_{AE} \Rightarrow C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{aE} \Rightarrow C_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_B} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{10} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**d)** A la demi équivalence on a  $\text{pH} = \text{pKa}$  et  $V_b = \frac{1}{2} V_{bE} \Rightarrow \text{pKa} = 7,5$

$$\text{e) A l'équivalence on a } \text{pH}_E = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log(\frac{C_b \cdot V_b}{V_b + V_{aE}})) = 4,55$$

**5- a-** Lors de la dilution, la quantité de matière initiale de l'acide  $B_1$  ne change pas donc le volume  $V_{aE}$  d'acide ajouté à l'équivalence ne change pas.

**b-** Lorsqu'on dilue  $B_1$ , le volume du mélange réactionnel augmente donc la concentration à l'équivalence de l'acide conjugué de la base  $B_1$  diminue et par suite  $\text{pH}_E$  va augmenter.

### EXERCICE N°12

**1-a-** La comparaison des pH des solutions acides initiales permet d'apprécier les forces relatives des deux acides car ces deux solutions ont la même concentration ( L'acide le plus fort est celui qui a le pH le plus faible)

**b-** L'acide B est faible donc sa courbe de dosage contient deux points d'inflexion donc il s'agit de la courbe  $\mathcal{C}_1$

**2-➤** Dosage de l'acide A :  $\text{pH}_{E2} = 7$

Dosage de l'acide B :  $\text{pH}_{E1} = 8,25$

➤ La comparaison des pH à l'équivalence confirme la réponse à la 1<sup>ère</sup> question car le pH à l'équivalence est le pH de la base conjuguée de l'acide dosé.

Dans le cas de l'acide fort, sa base conjuguée est inerte donc  $\text{pH}_E = 7$

Dans le cas de l'acide faible, sa base conjuguée est faible donc  $\text{pH}_E > 7$

**3-** Après l'équivalence, les pH des deux solutions à volume égal de base versée sont égaux car après l'équivalence tout l'acide est neutralisé

4- A la demi équivalence on a  $\text{pH} = \text{pK}_a$  et  $V_b = \frac{1}{2} V_{bE} \Rightarrow \text{pK}_a = 4,8$

5-  $V_1 = 10 \text{ mL}$  et  $V_e = 50 \text{ mL}$

La quantité de matière initiale de l'acide B, qui ne change pas lors de l'ajout d'eau est  $n_0 = C_B \cdot V_B$

La nouvelle concentration initiale de cet acide après sa dilution est  $C'_B = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_e}$

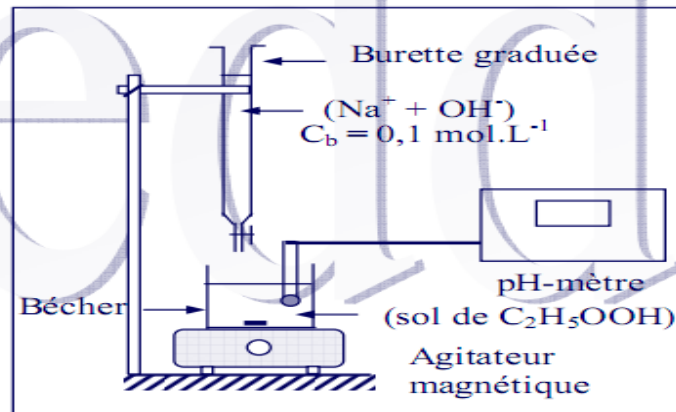
A l'équivalence on a  $\text{pH}_E = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log(\frac{C_b \cdot V_b}{V_b + V_B + V_e})) = 8$

### EXERCICE N°13

1°)

a- Schéma annoté du dispositif du dosage.

(0,5 pt)



b- L'ajout de l'eau assure une bonne émergence de la sonde du pH-mètre. (0,25 pt)

2) Justifions que l'acide propanoïque est un acide faible.

La courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte présente deux points d'inflexion or la soude étant une base forte alors l'acide propanoïque est un acide faible.

(0,5 pt)

3) a- L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le nombre de moles de base versé est égale au nombre de moles d'acide contenu dans le volume  $V_a$ . (0,25 pt)

b- Déterminons les coordonnées du point d'équivalence.

On applique la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées du point d'équivalence on trouve E(10 mL, 8,5) (0,5 pt)

c- Déterminons la molarité  $C_a$  de la solution  $S_a$ .

A l'équivalence on  $n_a = n_B \Leftrightarrow C_a V_a = C_b V_b \Leftrightarrow C_a = \frac{C_b V_b}{V_a} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (0,75 pt)

4) a- Equation bilan de la réaction qui se produit au cours de ce dosage.



b- Interprétons le caractère basique ( $\text{pH}_E > 7$ ) du mélange à l'équivalence.

A l'équivalence, les espèces chimiques présentes sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ , et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  de l'eau  $\text{Na}^+$  est inerte par contre  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$  est une base faible, elle réagit avec l'eau

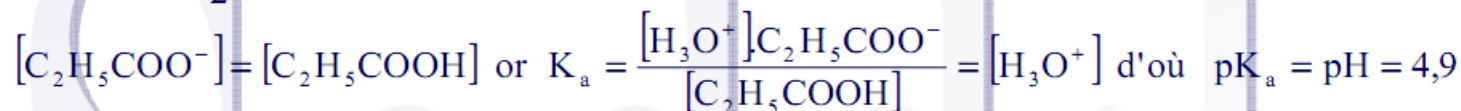
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^-$  d'où le caractère basique du mélange à l'équivalence. (0,5 pt)

5) a- Précisons la nature du mélange pour  $V_b = 5 \text{ mL}$  et donnons ses propriétés.

A la demi-équivalence la solution est dite tampon. Son pH varie très peu à la suite d'une addition d'une faible quantité d'acide ou de base ou à la suite d'une dilution modérée.

b- Dédouons la valeur du  $pK_a$  du couple correspondant à l'acide propanoïque

Pour  $V_B = \frac{V_{BE}}{2} = 5 \text{ mL}$  : c'est la demi-équivalence.



(0,5 pt)

6) Déterminons le volume  $V_e$  d'eau ajouté.

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_a - \log C') \Leftrightarrow \log C' = pK_a - 2pH_i = -1,5 \Leftrightarrow$$

(075 pt)

$$C' = 10^{-1,5} \text{ mol.L}^{-1} = \frac{C_a V_a}{V_a + V_e} \text{ d'où } V_e \approx 22 \text{ mL}$$

7) a- Indiquons la couleur de la solution  $S_a$  avec chaque indicateur ( $V_b = 0 \text{ mL}$ ).

$pH < 9,4$  alors le thymolphtaléine va être incolore (couleur de forme acide)

$pH < 7,4$  alors le rouge de crésol va être jaune (couleur de forme acide) (0,5 pt)

b- Précisons l'indicateur le plus convenable à ce dosage.

Le rouge de crésol est l'indicateur le plus convenable car sa zone de virage encadre  $pH_E$ .

(0,5 pt)

c- Justifions l'utilisation d'un indicateur coloré lors d'un dosage.

On utilise un indicateur coloré pour reconnaître le point d'équivalence. L'utilisation d'un indicateur coloré permet de faire un dosage plus rapidement qu'un dosage phmétrique.

Amine Touati