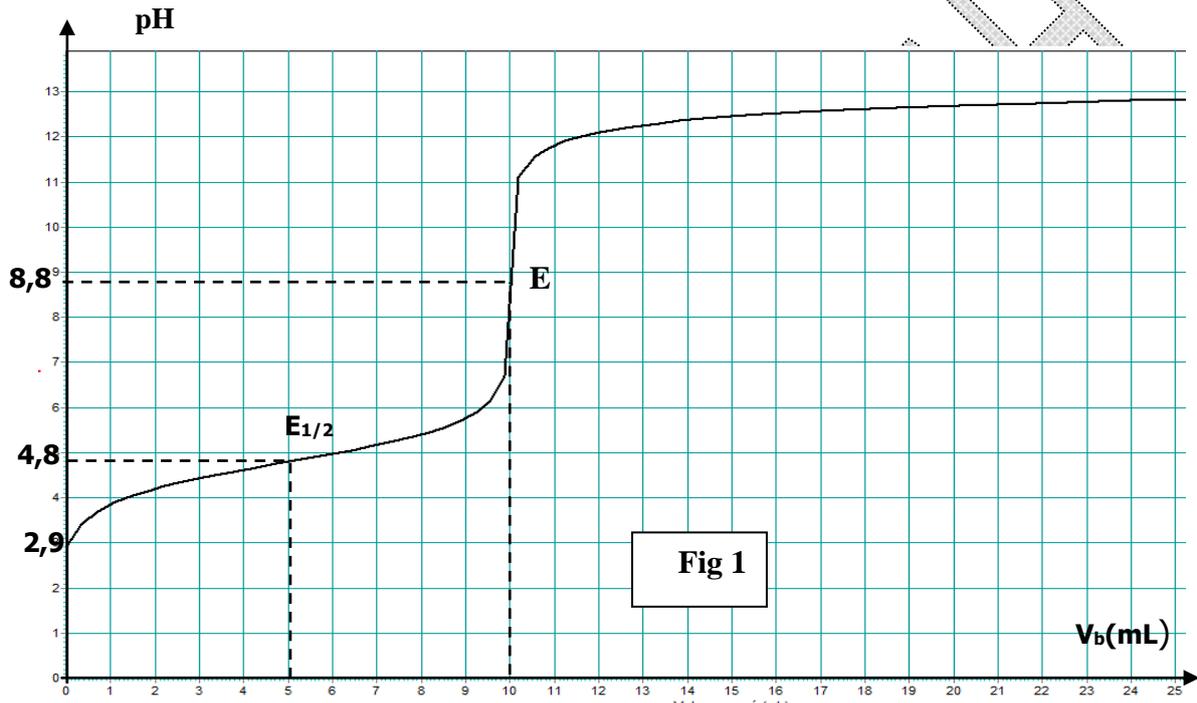


**Exercice 1**

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

A l'aide d'une pipette et à partir d'une solution aqueuse  $S_A$  d'un monoacide  $AH$  de concentration molaire  $C_A$ , on prélève un volume  $V_A=20\text{ mL}$  qu'on verse dans un bécher. Le dosage pH-métrique de  $S_A$  par une solution aqueuse  $S_B$  d'hydroxyde de sodium  $NaOH$  (base forte), de concentration molaire  $C_B=0,2\text{ mol.L}^{-1}$ , a permis de tracer la courbe de figure -1-



- 1- Donner un schéma annoté du montage qui permet de réaliser ce dosage.
- 2- a – Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.  
b- Dédurre que l'acide  $AH$  est faible.
- 3- a- Définir l'équivalence acido-basique. Calculer  $C_A$ .  
b- Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide  $AH$  avec l'eau. Dédurre que l'acide est faiblement ionisé. On donne  $\tau_F = \frac{10^{-pH}}{C_A}$
- c- Sachant que le pH d'un acide faiblement ionisé s'écrit sous la forme  $pH=1/2 (pK_a - \log C_A)$ . Calculer le  $pK_a$  du couple  $AH/A^-$  puis retrouver sa valeur graphiquement.
- 4- A- Ecrire l'équation de la réaction de dosage et montrer qu'elle est totale.  
b- Retrouver la valeur du pH au point d'équivalence  $E$  sachant que l'expression de pH d'une base faiblement ionisée est donnée par  $pH= 1/2 (pK_a + pK_e + \log C)$ .
- 5- On répète le dosage précédent après avoir ajouté un volume  $V_e$  d'eau pure au volume  $V_a=20\text{ mL}$  de la solution  $S_A$ .  
a- Préciser, en le justifiant, l'effet de cette dilution sur :
  - Le pH initial de la solution acide.
  - Le pH à la demi équivalence.

- Le volume  $V_{BE}$  de base versée à l'équivalence.
  - Le pH à l'équivalence.
- b- Calculer  $V_e$  sachant que la valeur de  $pH_E$  a varié de 0,15.
- c- Parmi les indicateurs colorés consignés dans le tableau ci-dessous, lequel est le plus approprié pour réaliser ce dosage ? Justifier.

Indicateur coloré	Zone de virage
Bleu de bromothymol	6,2 – 7,4
Hélianthine	3,1 – 4,4
Phénolphtaléine ( $\phi.\phi$ )	8,2 – 10,0

### Exercice 2

Toutes les solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$ , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est  $K_e=10^{-14}$ . Dans un examen de travaux pratiques, un élève est chargé d'effectuer le dosage d'un volume  $v_a=20\text{mL}$  d'une solution d'acide AH inconnu par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (base forte) de concentration molaire  $C_b$  afin d'identifier AH. Au cours du dosage, l'élève suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution de pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_b$  de base versée, les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

$V_b(\text{mL})$	0	2	4	6	8	9	9,5	10	10,5	12	14	16	18	20
pH	2.81	3.62	4.03	4.38	4.8	5.16	5.48	8.31	11.2	11.7	11.97	12.12	12.23	12.3

On donne une liste de  $pK_a$  de quelques couples acide-base qui peuvent être utiles à l'identification de l'acide.

Couple acide-base	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$
pKa	9,2	3,8	4,2	10,7

Le candidat est appelé à :

- 1- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour ce dosage.
- 2- Tracer la courbe représentative de  $\text{pH}=f(V_b)$ .
- 3- Prélever la valeur du pH :
  - a- à l'équivalence et à déduire le caractère de l'acide.
  - b- A la demi-équivalence et à identifier l'acide.
  - c- Initial de l'acide et à calculer sa concentration  $C_a$  en supposant que AH est un acide faiblement ionisé.
- 4 - Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
- 5- Calculer la concentration  $C_b$  de la base.
- 6- On dilue 10 fois la solution d'acide initiale et on refait le dosage de l'acide AH par la soude, tracer sur le même papier millimétré l'allure de la nouvelle courbe de  $\text{pH}=f(V_b)$ .

### Exercice 3

A  $25^\circ\text{C}$ , on dose un volume  $V_A=20\text{ mL}$  d'une solution ( $S_A$ ) d'acide méthanoïque (monoacide de formule  $\text{HCOOH}$ ) de concentration molaire  $C_A$  par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium (monobase forte de formule  $\text{NaOH}$ ) de concentration molaire  $C_B=0,1\text{ mol.L}^{-1}$ .

La réaction chimique qui a lieu au cours du dosage est une réaction considérée comme étant totale et instantanée.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_b$  de la solution basique ajoutée. On obtient la courbe de la **figure -1**

- a- Montrer que l'acide **HCOOH** est faible.
- b- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 1- Pour un volume de base versée  $V_b = V_{BE}/2$  ( $V_{BE}$  volume de base versée à l'équivalence) le pH-mètre indique la valeur **3,8**.
  - a- Montrer que le pH à la demi-équivalence est égal au **pKa** du couple **HCOOH/HCOO<sup>-</sup>**. Donner la valeur du **pKa** de ce couple.
  - b- Qu'appelle-t-on la solution à la demi-équivalence ? donner ses propriétés.
  - c- Calculer la concentration molaire  $C_A$  de l'acide sachant que le pH de l'acide **HCOOH** est donné par l'expression **pH=1/2 (pKa - logC<sub>A</sub>)**
- 2-
  - a- Déterminer à partir du graphe la valeur du pH à l'équivalence. interpréter le caractère basique de la solution à l'équivalence.
  - b- Donner l'expression du pH à l'équivalence en fonction de pKa du couple acide-base **HCOOH/HCOO<sup>-</sup>**, **pKe** et **C** concentration de **HCOO<sup>-</sup>** à l'équivalence.
  - c- Retrouver la valeur de pH à l'équivalence par calcul.
- 3- On donne les zones de virage de quelques indicateurs colorés.

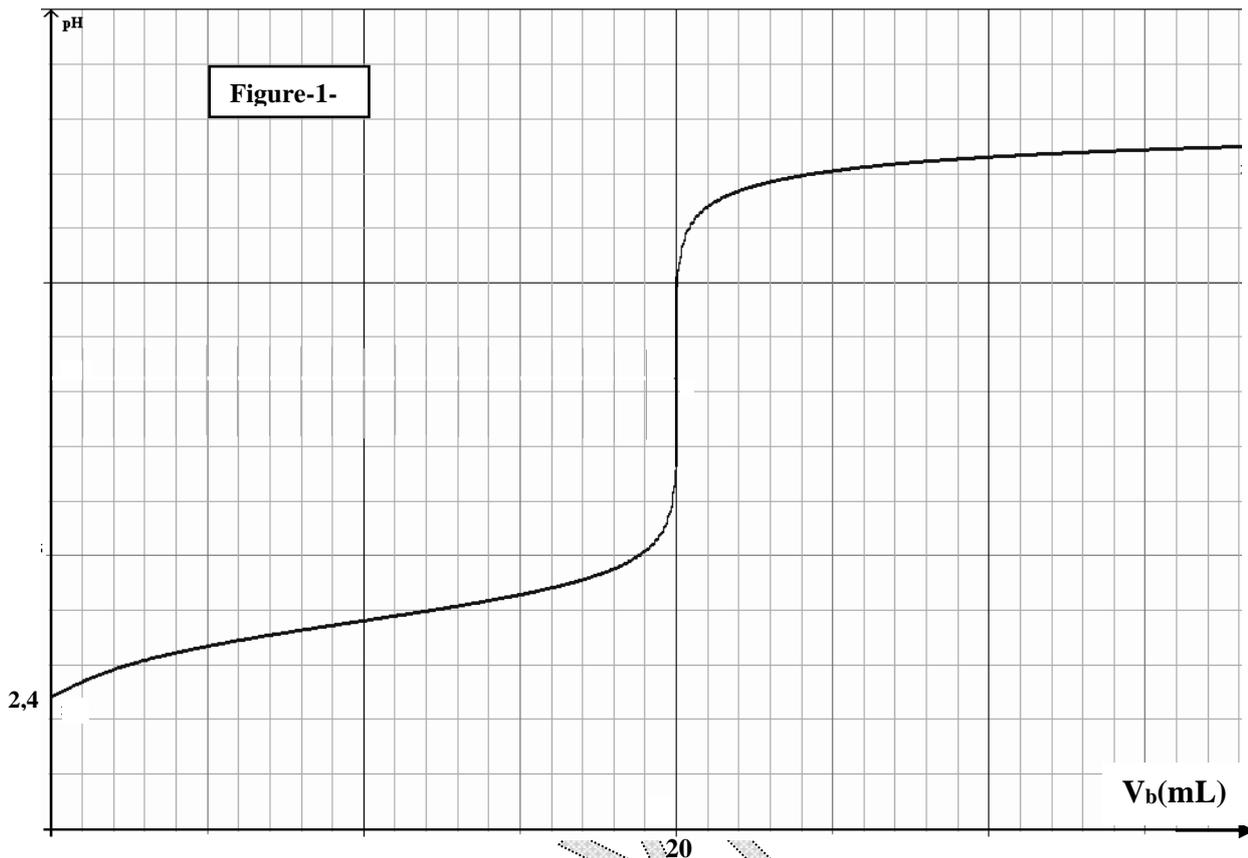
Indicateurs colorés	Teinte acide	Teinte basique
Bleu de bromothymol	Jaune : pour un pH ≤ 6,0	bleu : pour un pH ≥ 7,6
Rouge d'alizarine	Jaune : pour un pH ≤ 3.7	Violet : pour un pH ≥ 5.2
Phénolphtaléine	Incolore : pour un pH ≤ 8,2	Rose violacé : pour un pH ≥ 10,0

- a- Donner la définition d'un indicateur coloré.
- b- Préciser, en le justifiant, l'indicateur coloré convenable à ce dosage.
- 4- On prélève à l'aide d'une pipette un volume  $V_a = 20\text{mL}$  de la solution aqueuse ( $S_A$ ) de l'acide méthanoïque. On prépare une solution ( $S$ ) en ajoutant dans un becher un volume  $V_e$  d'eau pure à la prise d'essai  $V_a$ . On dose la solution ( $S$ ) de volume total  $V = (V_a + V_e)$ , par la même base que précédemment. On donne le tableau de mesures

$V_b(\text{mL})$	0	10	20	30
pH	2,9	.....	.....	11,6

suyant :

- a- décrire la démarche expérimentale à suivre, en précisant le matériel choisi pour effectuer cette dilution.
- b- Déterminer le volume d'eau ajouté.
- c- Compléter alors le tableau précédent.
- d- Représenter, sur le même graphe de la **figure-1-( page -5- à compléter et à remettre avec la copie)**, l'allure de la nouvelle courbe de dosage.
- 5- Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes en solution au point d'équivalence avant la dilution.



#### Exercice 4

Toutes les solutions sont prises à  $25^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est  $K_e=10^{-14}$ .

On dose un volume  $V_b = 20\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'une monobase B de concentration molaire  $C_b$  par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl (acide fort) de concentration molaire  $C_a$ . Au cours du dosage, on suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution de pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_a$  de la solution d'acide chlorhydrique versé, On obtient la courbe suivante (fig-1).

1- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour ce dosage.

2/a- A partir de deux observations faites sur le graphe, montrer que B est une base faible.

b- Écrire l'équation de la réaction du dosage.

3- a- Donner la définition d'un indicateur coloré.

b- Choisir, en le justifiant, à partir du tableau suivant l'indicateur coloré approprié pour ce dosage.

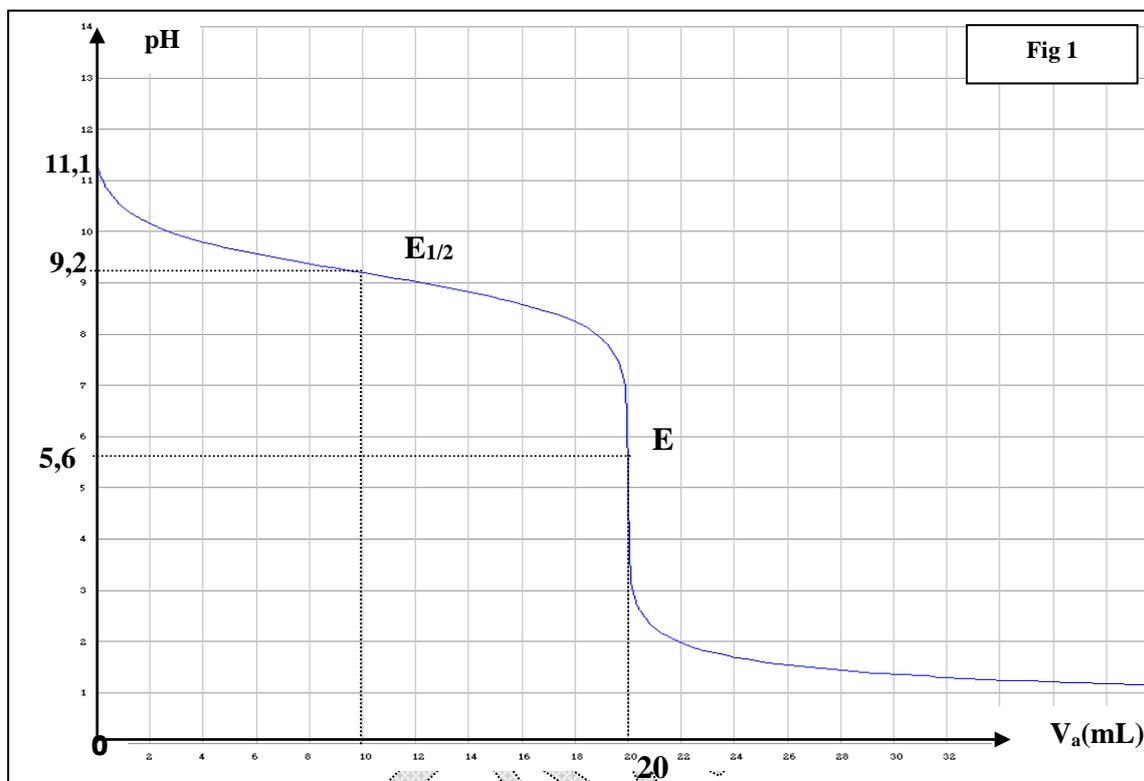
c- Donner la couleur de sa teinte au point d'équivalence.

Indicateurs colorés	Teinte acide	Teinte basique	Zone de virage
Jaune d'alizarine	Rouge	Jaune	1.9 à 3.3
Thymolphthaline	incolore	Bleu	9.3 à 10.5
Vert de bromocresol	Jaune	Bleu	3.8 à 5.8

4/ Le pH d'une base faible de concentration molaire  $C$  connu et qui est faiblement ionisée est donnée par  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C)$ . Calculer la concentration  $C_b$  de la base B. Déduire celle de l'acide  $C_a$ .

5) Remplir le tableau suivant .( on peut dresser le tableau d'avancement dans chaque cas en utilisant l'avancement  $x$ )

Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[BH <sup>+</sup> ]	[B]
Au point d'équivalence					
Au point de demi-équivalence					



**BON TRAVAIL**

PROF STEW