

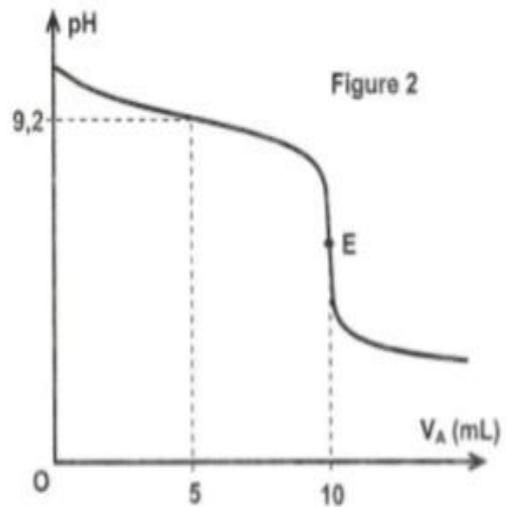
Exercice n°1

Exercice 2 (3,5 points)

L'expérience est réalisée à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On dose un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_B) d'ammoniac (NH_3) de concentration C_B , par une solution aqueuse (S_A) de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) de concentration $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_A de la solution (S_A) ajoutée. On obtient la courbe représentée par la figure 2.



- 1) En exploitant la courbe d'évolution du pH, justifier que l'ammoniac est une base faible.
- 2) a- Ecrire l'équation chimique de la réaction du dosage.
 b- Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_B .
 c- Préciser en le justifiant, le caractère (acide, basique ou neutre) du mélange obtenu à l'équivalence.
 d- Déterminer graphiquement, la valeur du pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. Justifier.
- 3) On prélève un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ de la solution aqueuse (S_B) et on lui ajoute un volume V_e d'eau pure. La solution (S'_B) ainsi obtenue est dosée par la même solution aqueuse (S_A). Dire, en le justifiant, si chacune des affirmations ci-dessous est vraie ou fausse.
 - Affirmation 1 : le volume V_{AE} de la solution d'acide ajouté à l'équivalence reste inchangé.
 - Affirmation 2 : le pH à l'équivalence diminue.
 - Affirmation 3 : le pH à la demi-équivalence varie.

Correction

- 1- La courbe présente deux points d'inflexion et comme l'acide utilisé est fort, donc, l'ammoniac est une base faible.
- 2-a- L'équation de la réaction du dosage: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
 b- L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont en proportions stœchiométriques. Pour un monoacide et une monobase, on $n_A = n_B$
 $\Rightarrow C_A V_A = C_B V_B$ d'où $C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B}$, $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
 c- Le milieu est acide car NH_4^+ est l'acide conjugué de la base faible NH_3 .
 d- Le volume $V_A = 5 \text{ mL}$ correspond au point de demi équivalence pour un $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,2$.
- 3- Vrai: la quantité de matière de la base ne change pas au cours de la dilution.
 -faux: la solution acide obtenue à l'équivalence devient plus diluée, donc pH augmente.
 -faux: $\text{pH} = \text{pK}_a$; pK_a est une caractéristique pour un couple acide / base.

Exercice n°2

A 25°C, la mesure du pH de chacune de trois solutions aqueuses d'acides, de même concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, donne les valeurs consignées dans le tableau suivant :

Acide	Solution aqueuse	pH
A_1H	(S ₁)	2,55
A_2H	(S ₂)	1,30
A_3H	(S ₃)	3,05

1. Montrer que l'un des trois acides est fort tandis que les deux autres sont faibles.
2. a) Montrer que la constante d'acidité K_a de tout acide faible AH peut s'écrire sous la forme :

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}, \text{ où } \tau_f \text{ désigne l'avancement volumique final de la réaction de dissociation}$$

de l'acide faible AH dans l'eau.

- b) Montrer, tout en justifiant les approximations utilisées, que pour un acide faible :

$$\text{p}K_a = 2 \text{ pH} + \log C.$$

On donne : le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

3. Comparer les $\text{p}K_a$ des deux acides faibles et en déduire celui qui est le plus fort.
4. Le dosage d'un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de l'acide le plus faible par une solution aqueuse de soude, de concentration molaire C_B , nécessite l'ajout d'un volume $V_{BE} = 5 \text{ mL}$ de solution basique pour atteindre l'équivalence.
 - a) Déterminer la concentration molaire C_B de la solution de soude utilisée.
 - b) La mesure du pH de la solution (S) obtenue lorsqu'on a ajouté un volume $V_B = 2,5 \text{ mL}$ de solution aqueuse de soude, donne la valeur 4,8.
Donner en le justifiant, le nom de la solution (S) et rappeler l'énoncé de sa propriété caractéristique.

1. On sait que pour un acide fort, on a $\text{pH} = -\log C$ or $-\log 5 \cdot 10^{-2} = 1,30$ cette valeur correspond à celle du $\text{pH}_{(S_2)}$, donc A_2H est fort. Cependant, les valeurs de $\text{pH}_{(S_1)}$ et $\text{pH}_{(S_3)}$ sont supérieures à 1,30 (est égale à $-\log C$), ce sont des acides faibles.

2. a-

Equation de la réaction	$AH + H_2O_2 \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + HO_3^+$				
Etat du système	Avancement	Concentration			
initial	0	C	excès	0	10^{-7}
final	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	$10^{-\text{pH}}$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{y_f [H_3O^+]}{C - y_f} = \frac{\tau_f 10^{-\text{pH}}}{1 - \tau_f} \text{ avec } \tau_f = \frac{y_f}{C}$$

b- Pour les acides faibles, $[A^-]$ étant négligeable devant $[AH]$, on a τ_f est très inférieure devant 1 donc $K_a \approx \tau_f \cdot 10^{-\text{pH}}$. En négligeant $[H_3O^+]$ provenant de l'eau devant $[H_3O^+]$ provenant de l'acide ; on peut écrire $y_f = 10^{-\text{pH}}$ ou ($[A^-] = [H_3O^+]$)

$$\text{Donc } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C} \Rightarrow \text{pKa} = 2\text{pH} + \log C$$

3.

Acide	pH	pKa
A_1H	2,55	3,8
A_3H	3,05	4,8

$$\text{pKa}_1 = 2\text{pH}_1 + \log C$$

$\text{pKa}_3 = 2\text{pH}_3 + \log C$, or pH_3 est supérieur à pH_1 , ce qui entraîne que pKa_3 est supérieur à pKa_1 d'où A_3H est plus fort

$$4.a- C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_{BE}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$b- \text{pour } V_B = \frac{V_{BE}}{2} = 2,5 \text{ mL} \Rightarrow \text{la solution est à la demi-équivalence } \text{pH} = \text{pKa} = 3,8$$

La solution (S) est une solution tampon, le pH varie très peu suite à une addition modérée d'ions H_3O^+ ou OH^-

Exercice n°3

Toutes les mesures sont réalisées à 25 °C, température pour laquelle $pK_e = 14$.

On dispose d'une solution aqueuse (S_A) d'un monoacide faible **AH** de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 3,4$.

- 1- a- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide **AH** avec l'eau.
 b- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de cette réaction en fonction de pH de la solution (S_A) et de sa concentration C_A . Calculer la valeur de τ_f .
 c- Justifier que **AH** est un acide faible.
- 2- a- Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple **AH** / A^- .
 b- Le couple **AH** / A^- a un $\text{p}K_a = 4,8$. Comparer $[AH]_{\text{éq}}$ et $[A^-]_{\text{éq}}$. En déduire que l'acide **AH** est faiblement dissocié dans la solution (S_A) ($5 \cdot 10^{-2} \cdot [AH]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$).
 c- Montrer que le pH de la solution (S_A) s'écrit : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_A)$.
- 3- On dose un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_A) par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium **NaOH** de concentration $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 a- Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage.
 b- Préciser, en le justifiant, si le mélange obtenu à l'équivalence est à caractère acide, basique ou neutre.
- 4- a- Déterminer le volume V_{BE} de la solution (S_B), versé à l'équivalence, du dosage acido-basique.
 b- Donner, sans faire de calcul, la valeur du pH du mélange lorsque le volume de (S_B) versé est $V_B = 5 \text{ mL}$. Justifier.

Correction

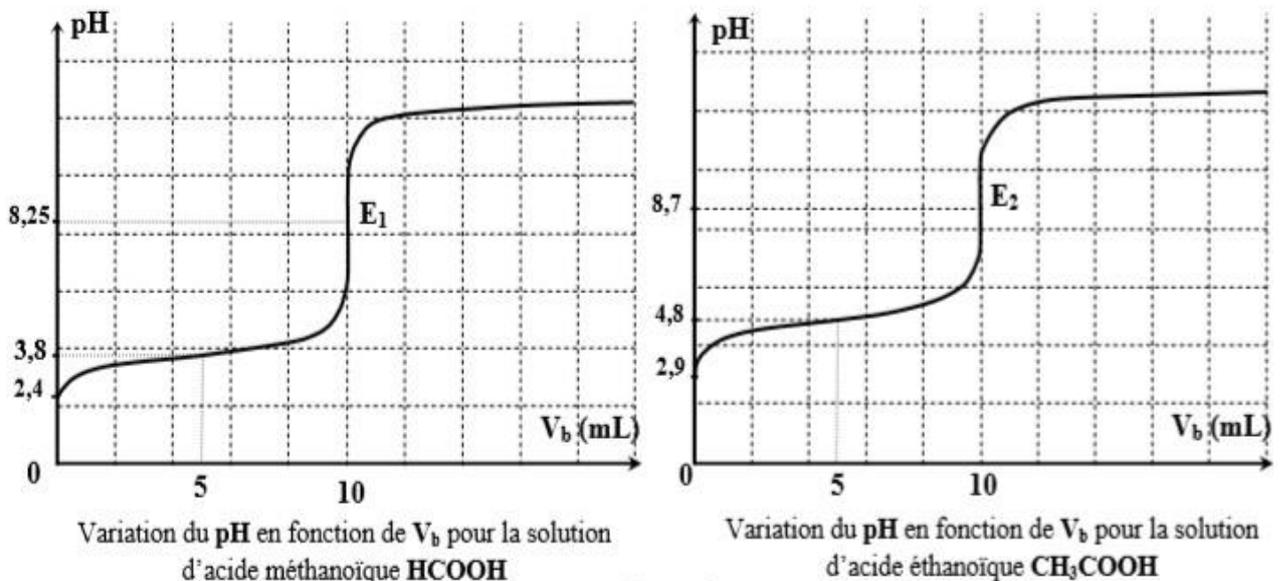
Q	Corrigé
1-a	$AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
1-b	$\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A} = 3,98 \cdot 10^{-2}$
1-c	$\tau_f = 3,98 \cdot 10^{-2} < 1$: AH est un acide faible.
2-a	$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$
2-b	$\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = \frac{K_a}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,4}} = 10^{-1,4} = 4\% < 5\%$
2-c	Approximation 1: $[H_3O^+]_{\text{éq}} \approx [H_3O^+]_{\text{ac}}$ car $[H_3O^+]_{\text{ac}} \gg [H_3O^+]_{\text{eau}}$ Approximation 2: $\tau_f < 5\% \Rightarrow [AH]_{\text{éq}} \approx C_A$ car $[AH]_{\text{éq ac}} \gg [A^-]_{\text{éq}}$ $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a \cdot C_A \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_A)$
3-a	$AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$
3-b	La solution S_E obtenue à l'équivalence est basique puisque A^- est une base faible.
4-a	$V_{BE} = \frac{C_A V_{AE}}{C_B} = 10 \text{ mL}$
4-b	$V_B = 5 \text{ mL} = V_{BE} / 2 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$

Exercice n°4

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

On considère une solution aqueuse d'un acide faible **AH** de volume V_a , de concentration C_a et de **pH** donné.

- 1) a- Dresser le tableau descriptif d'évolution de la réaction qui accompagne la dissolution de l'acide **AH** dans l'eau.
b- En négligeant les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, établir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction précédente en fonction du **pH** et de C_a . Préciser les approximations adoptées.
- 2) Maintenant, on utilise deux solutions aqueuses des acides **HCOOH** (acide méthanoïque) et **CH₃COOH** (acide éthanoïque), de même concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de **pH** respectifs, $\text{pH}_1 = 2,4$ et $\text{pH}_2 = 2,9$.
 - a- Justifier que les acides **HCOOH** et **CH₃COOH** sont faibles.
 - b- Comparer les forces des acides **HCOOH** et **CH₃COOH**. Justifier la réponse.
- 3) On dose séparément un même volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de chacune des solutions aqueuses des acides **HCOOH** et **CH₃COOH** par une même solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium **NaOH** de concentration C_b . Le suivi pH-métrique des deux dosages a permis de tracer les courbes de la **figure 2**; où V_b représente le volume ajouté de la solution (S_b).



E_1 et E_2 désignent les points d'équivalence.

- a- Déterminer C_b .
- b- Préciser les valeurs de pK_{a1} du couple **HCOOH/HCOO⁻** et de pK_{a2} du couple **CH₃COOH/CH₃COO⁻**.
- c- Vérifier que les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} trouvées confirment la réponse à la question 2) b-.

Correction

Corrigé

Equation de la réaction	AH + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + A ⁻				
	Etat	y (mol.L ⁻¹)	Concentration molaire (mol.L ⁻¹)		
1-a-	initial	0	C _a	excès	10 ⁻⁷
	final	y _f	C _a - y _f	excès	10 ^{-pH}
1-b-	$\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}} = \frac{y_f}{c} = \frac{[A^-]}{c} = \frac{[H_3O^+]}{c} = \frac{10^{-pH}}{c}$ Appro: $[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+]_{acide} + [H_3O^+]_{eau} \cong [H_3O^+]_{acide} = [A^-]_{acide}$				
2-a	$\tau_f(HCOOH) = \frac{10^{-pH}}{c} = 10^{-1,4} = 3,98 \cdot 10^{-2}$				
2-b-	A concentrations égales, $\tau_f(HCOOH) > \tau_f(CH_3COOH)$, d'où l'acide HCOOH est plus fort que l'acide CH ₃ COOH.				
3-a-	$V_{bE} = 10 \text{ mL} \Rightarrow$ à l'équivalence, on a : $C_b = C_a \cdot \frac{V_a}{V_{bE}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ HCOOH est plus fort que CH ₃ COOH, ce qui confirme la réponse à la question 2-b.				
3-b-	Au point de demi-équivalence, $pH = pK_a \Rightarrow pK_{a1} = 3,8$ et $pK_{a2} = 4,8$				
3-c-	$pK_{a1} = 3,8 < pK_{a2} = 4,8$ HCOOH est plus fort que CH ₃ COOH, ce qui confirme la réponse à la question				

Exercice n°5

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

Un détartrant pour cafetière vendu en sachets dans le commerce, se présente sous la forme d'une poudre blanche à base d'acide sulfamique. Cet acide, de formule NH₂SO₃H, sera considéré comme un monoacide fort que l'on notera AH.

On souhaite déterminer, lors d'une séance de travaux pratiques, le pourcentage d'acide sulfamique présent dans ce détartrant. Pour cela, on prépare un volume $V = 250 \text{ mL}$ de solution aqueuse (S_a) en dissolvant une masse $m = 1,50 \text{ g}$ de ce détartrant dans l'eau distillée, puis on dose un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution par une solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium NaOH, de concentration molaire $C_b = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié. L'équivalence est obtenue lorsqu'on ajoute un volume $V_{bE} = 15 \text{ mL}$ de la solution (S_b).

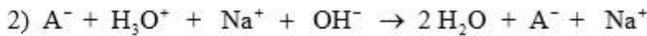
Le dispositif expérimental utilisé dans ce dosage est schématisé sur la figure 1 de la page 5/6 (à rendre avec la copie).

- 1- Compléter l'annotation de la figure 1 de la page 5/6.
- 2- Ecrire l'équation de la réaction du dosage effectué, et montrer qu'elle est totale.
- 3- a- Déterminer la concentration molaire C_a, en acide sulfamique, de la solution (S_a).
 b- Calculer la masse m_a d'acide sulfamique contenu dans la masse m de détartrant.
 On donne : masse molaire de l'acide sulfamique $M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$.
 c- En déduire le pourcentage massique d'acide sulfamique dans le détartrant.
- 4- Indiquer, en se référant au tableau ci-dessous, l'indicateur coloré approprié à ce dosage. Justifier.

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,2 - 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0

Correction

1) Voir figure 1 de la page 3/4.



ou plus simplement : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$

$$K = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 1: \text{ la réaction est totale.}$$

3) a- A l'équivalence : $C_a V_a = C_b V_{bE} \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a}$ **AN:** $C_a = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b- $n_a = C_a V = \frac{m_a}{M} \Rightarrow m_a = C_a \cdot V \cdot M$ **AN:** $m_a = 1,455 \text{ g}$.

c- Pourcentage = $\frac{m_a}{m} \times 100 = \frac{1,455}{1,50} \times 100 = 97\%$.

4) Dosage acide fort - base forte $\Rightarrow \text{pH}_E = 7 \in [6,0 ; 7,6]$. D'où l'indicateur coloré approprié est le BBT.

Exercice n°6

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

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel lors de l'ajout d'un volume V_B d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration

$C_B = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, à un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'une solution S d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH initial pH_0 . On porte, dans le tableau ci-dessous, les résultats des mesures relatifs à sept points H, I, J, K, L, M et N de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.

Point	H	I	J	K	L	M	N
V_B (mL)	0	2	5	8	10	12	14
pH	3,4	4,2	4,8	5,4	8,3	11,1	11,5

1- Préciser la valeur de pH_0 et en déduire que l'acide éthanóique est un acide faible.

2- a) Définir l'équivalence acido-basique.

b) Préciser, en le justifiant, le point correspondant au point d'équivalence ainsi que celui correspondant au point de demi-équivalence parmi ceux figurant dans le tableau précédent.

c) En déduire la valeur du pK_a du couple acide/base correspondant à l'acide éthanóique.

3- a) Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'acide éthanóique par l'hydroxyde de sodium et montrer qu'elle est totale.

b) Justifier le caractère basique au point d'équivalence.

4- Pour permettre une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute un volume V_e d'eau distillée au volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution S précédente et on refait le dosage avec la même solution d'hydroxyde de sodium.

Le pH initial du mélange réactionnel vaut dans ce cas : $\text{pH}'_0 = 3,7$.

On suppose que l'acide éthanóique de concentration C_A demeure faible et que son pH vérifie la

$$\text{relation : } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_A).$$

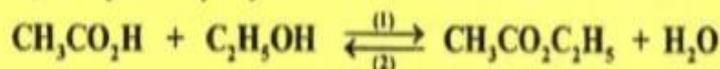
a) Montrer que : $V_e = \alpha V_A$; où α est une constante que l'on exprimera en fonction de pH_0 et pH'_0 . Calculer alors V_e .

b) Préciser, en le justifiant et sans faire de calcul, si à la suite de cette dilution, les grandeurs suivantes restent inchangées ou subissent une augmentation ou une diminution :

- le volume de la base ajoutée pour atteindre l'équivalence ;
- le pH à la demi-équivalence ;
- le pH à l'équivalence.

Exercice n°7

L'éthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) est un ester utilisé comme agent de saveur dans l'industrie alimentaire. On le prépare au laboratoire par action de l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) sur l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). L'équation qui symbolise cette réaction est :



Pour étudier cette réaction, on procède comme suit: on introduit dans un erlenmeyer sec placé dans un bain d'eau glacée, une masse m_1 d'acide éthanoïque, une masse m_2 d'éthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, pris comme catalyseur. Le mélange ainsi préparé est équimolaire. On le répartit de façon égale dans quatre tubes à essais placés préalablement dans un bain d'eau glacée. Chaque tube renferme une quantité n_0 mol de chaque réactif.

A un instant pris comme origine des temps, on place les tubes dans un bain thermostaté à 55°C , après les avoir équipés chacun d'un réfrigérant à air. Puis on dose, à des instants déterminés, les acides restants dans chacun des tubes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié.

Une étude préalable a permis de déterminer le volume de la solution de soude nécessaire au titrage de l'acide sulfurique présent dans chacun des tubes. Les résultats expérimentaux des titrages successifs sont consignés dans le tableau ci-dessous, où V_B désigne le volume de la solution de soude nécessaire au titrage de l'acide éthanoïque seul.

t(min)	0	40	80	100
V_B(mL)	15	8	5	5

- Donner le nom de la réaction étudiée.
- Préciser le rôle de l'indicateur coloré.
 - En raisonnant sur le contenu d'un tube, montrer qu'à un instant t donné, l'avancement de la réaction est donné par la relation: $x = n_0 - C_B \cdot V_B$.
- En utilisant la question 2-b et les résultats du tableau ci-dessus, déterminer :
 - la valeur de n_0 ;
 - les valeurs x_1 , x_2 et x_3 de l'avancement x respectivement aux instants $t_1 = 40 \text{ min}$, $t_2 = 80 \text{ min}$ et $t_3 = 100 \text{ min}$. En déduire la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.
- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction étudiée. En déduire une propriété caractéristique de cette réaction.
 - Dégager, à partir du tableau précédent, une autre propriété caractéristique de la réaction étudiée.
- Déterminer les valeurs de m_1 et m_2 .

Données : Masses molaires : $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice n°8

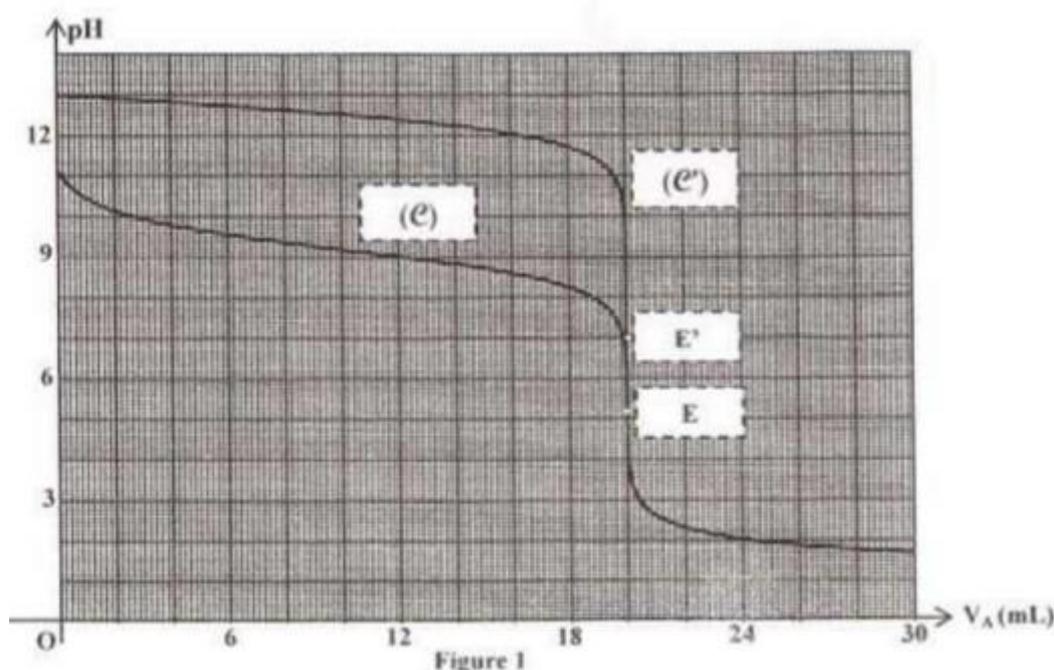
Toutes les solutions sont prises à 25°C, température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

A l'aide d'une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration molaire $C_A = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on effectue séparément le dosage d'un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (base forte) de concentration molaire C_1 et d'un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'ammoniac NH_3 (base faible) de concentration molaire C_2 .

Dans chacun de ces deux dosages, on suit à l'aide d'un pH-mètre, l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume ajouté V_A de la solution acide (S_A).

Sur la figure 1 de la feuille annexe (page 5/5), sont tracées les courbes traduisant la variation du pH en fonction de V_A . Les points E et E' représentent respectivement les points d'équivalence acido-basique de (e) et (e').

- 1) En exploitant les courbes (e) et (e') :
 - a- attribuer, en le justifiant, pour chaque courbe de dosage la base correspondante;
 - b- montrer que $C_1 = C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - c- préciser le caractère (acide, basique, neutre) du mélange obtenu à l'équivalence pour chaque dosage ;
 - d- déterminer le pK_a du couple acide/base relatif à l'ammoniac.
- 2) a- Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondant à chaque dosage.
b- Montrer que ces deux réactions sont totales.
- 3) A l'aide d'une pipette, on prélève un volume $V_B = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_2) d'ammoniac de concentration molaire $C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ qu'on introduit dans un bécher et on lui ajoute un volume V_{eau} d'eau distillée. Ainsi, on prépare une solution (S'_2) plus diluée que la solution (S_2). On dose la solution (S'_2) de volume total V_2' , qu'on supposera égal à $V_B + V_{eau}$, par la même solution acide (S_A) que précédemment. On constate que la valeur du pH à l'équivalence augmente de 0,35 par rapport à celle obtenue dans le dosage décrit à la question 1). Cependant, le volume de la solution acide ajouté à l'équivalence V_{AE} n'a pas changé.
 - a- Expliquer pourquoi V_{AE} n'a pas subi de changement.
 - b- Déterminer la valeur de V_{eau} sachant que le pH du mélange réactionnel à l'équivalence pour le dosage de la solution d'ammoniac est donné par la relation suivante : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$, où C est la concentration molaire de l'acide conjugué de l'ammoniac à l'équivalence acido-basique et K_a la constante d'acidité du couple qui lui est associé.



Exercice n°9

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. On dispose, au laboratoire de chimie, d'une solution aqueuse (S_1) d'un monoacide A_1H et d'une solution aqueuse (S_2) d'un monoacide A_2H de concentrations molaires respectives C_1 et C_2 .

Pour déterminer la nature (fort ou faible) de chacun de ces deux acides et comparer leurs forces relatives, on dose séparément, un volume $V_1 = 32 \text{ mL}$ de (S_1) et un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ de (S_2) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte) de concentration molaire $C_B = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit, dans chaque cas, l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté. Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes (1) et (2) de la **figure 1**, sur lesquelles sont indiqués les points d'équivalence acido-basique E_1 et E_2 correspondants. La **courbe (1)** correspond au dosage du volume V_1 de (S_1).

- 1- a- En exploitant les courbes de la **figure 1**, justifier que A_1H et A_2H sont deux acides faibles.
b- Déterminer graphiquement, la valeur du $\text{p}K_a$ de chacun des couples acide-base auxquels appartiennent les acides A_1H et A_2H .
c- Comparer, en le justifiant, les forces de ces deux acides.
- 2- a- Définir l'équivalence acido-basique.
b- Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_1 et C_2 des deux solutions (S_1) et (S_2).
- 3- a- Comparer, graphiquement, les valeurs des pH initiaux des solutions (S_1) et (S_2).
b- Confirmer alors, la comparaison faite dans la **question 1-c**.

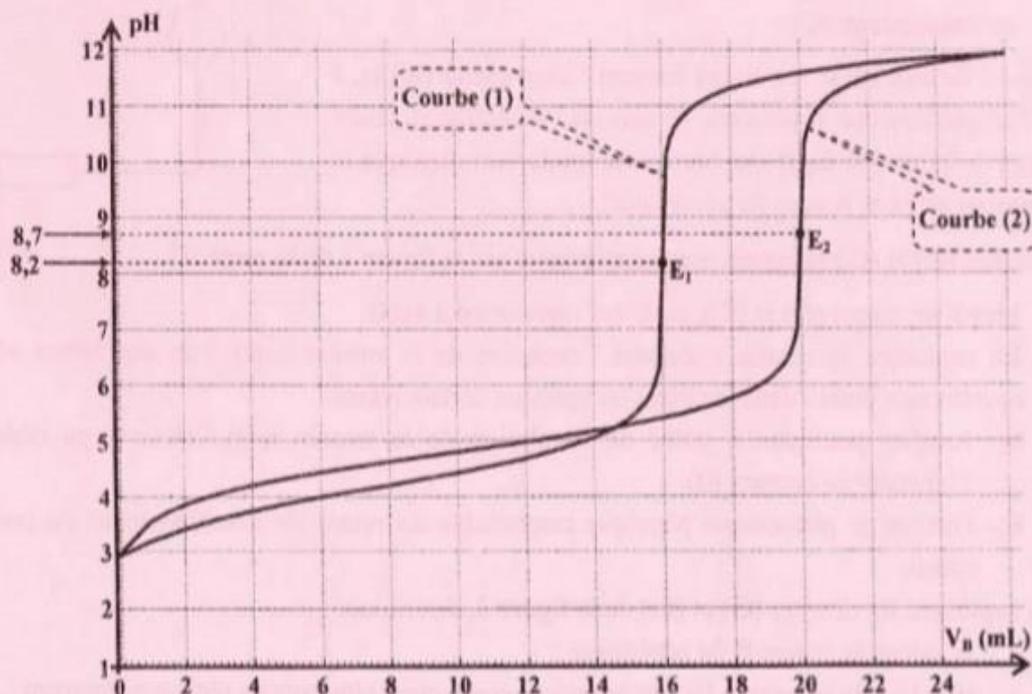


figure 1

Exercice n°10

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

On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On dispose de deux solutions aqueuses de même concentration molaire initiale C_A , l'une de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) et l'autre d'acide éthanóïque CH_3COOH .

On dose, séparément, un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte), de concentration molaire $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On obtient les courbes (1) et (2) de la figure 2.

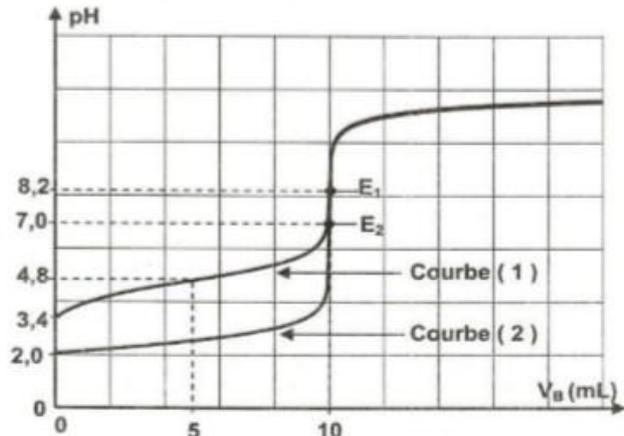


Figure 2

- 1) a- Montrer que la **courbe (2)** correspond au dosage de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.
 b- Écrire l'équation chimique de la réaction de ce dosage.
 c- En exploitant la **courbe (2)**, déterminer la valeur de C_A .
- 2) Montrer que l'acide éthanóïque est un acide faible.
- 3) a- Écrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation de l'acide éthanóïque dans l'eau.
 b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système correspondant à la réaction précédente.
 c- Etablir en fonction de C_A et $[\text{H}_3\text{O}^+]$, l'expression de la constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Calculer la valeur de son $\text{p}K_a$.
 d- Retrouver cette valeur par exploitation de la **courbe (1)**. Justifier.

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

On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

En dissolvant chacun des trois acides A_1H , A_2H et A_3H dans l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions aqueuses acides (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire C . L'un des acides est fort, alors que les deux autres sont faibles.

La mesure des pH des trois solutions fournit le tableau suivant :

Solutions	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	3,2	1,6	2,9

- 1) Classer les acides A_1H , A_2H et A_3H par ordre de force croissante. En déduire que A_2H est l'acide fort.
- 2) Rappeler l'expression du pH d'une solution d'un acide fort. Déterminer alors la valeur de C .
- 3) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de l'acide A_1H avec l'eau.
 On désigne par y l'avancement volumique de la réaction.
 b- Calculer, le taux d'avancement final τ_f .
 c- Montrer que la constante d'acidité K_{a1} du couple $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ est donnée par la relation :

$$K_{a1} = C \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)} \quad \text{Calculer sa valeur.}$$

- 4) A un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_3), on ajoute un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte) de concentration molaire $C_B = C$. Après agitation, la mesure du pH du mélange réactionnel donne $\text{pH} = 4,2$.
 a- Déterminer, en le justifiant, la valeur de la constante d'acidité K_{a3} du couple $\text{A}_3\text{H}/\text{A}_3^-$.
 b- Comparer K_{a1} à K_{a3} et en déduire de nouveau une classification des forces des acides A_1H et A_3H .

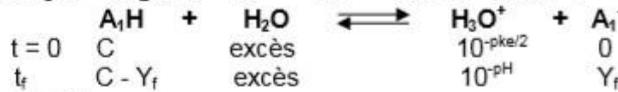
Correction

1- A même concentration, plus le pH d'une solution acide est faible, plus l'acide est fort.

$\xrightarrow{\text{A}_1\text{H} \quad \text{A}_2\text{H} \quad \text{A}_3\text{H} \quad \text{Force croissante de l'acide}}$
L'acide le plus fort est donc A_2H

2- Pour le cas d'un acide fort, $\text{pH} = -\log C$, $C = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,6} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3- a-



b- $\tau_f = \frac{Y_f}{C} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$, A.N: $\tau_f = 10^{1,6-3,2} = 10^{-1,6} = 2,5 \cdot 10^{-2}$

c- $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(1-\tau_f)} = \frac{C^2 \tau_f^2}{(1-\tau_f)}$, A.N: $K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$

4-a- $C_B = C = C_A \Rightarrow V_A = V_{BE}$; $V_B = 10 \text{ mL} = \frac{V_{BE}}{2}$: c'est la demi-équivalence $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a3}$

$\Rightarrow K_{a3} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

b- $K_{a3} > K_{a1}$, A_3H est un acide plus fort que A_1H

Exercice n°11

La température des solutions aqueuses est supposée constante et égale à 25°C , pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_w = 10^{-14}$.

On considère une solution aqueuse (S_1) d'une monobase B_1 de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 11,1$.

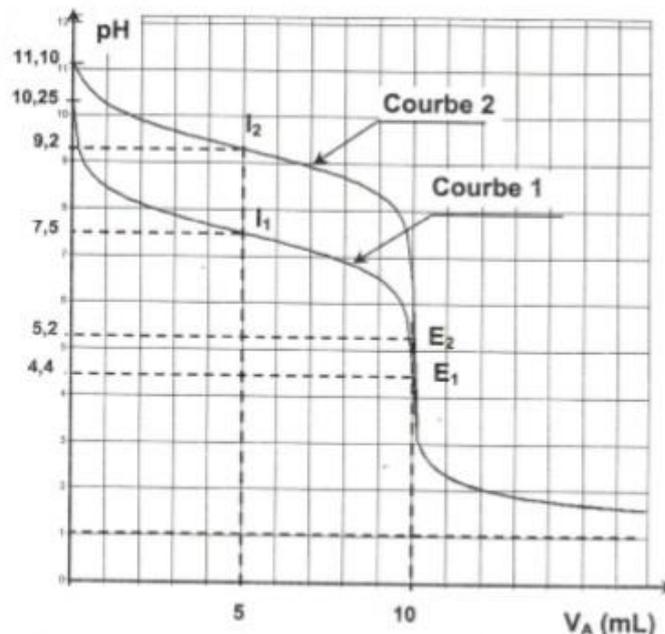
- 1) a- Déterminer le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation de la base B_1 dans l'eau. En déduire si cette base est faible ou forte.
b- Montrer que pour le couple $\text{B}_1\text{H}^+ / \text{B}_1$, le $\text{p}K_a = 9,2$.
- 2) On réalise le dosage d'un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_1). Puis, on fait le dosage d'un volume $V'_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'une monobase B_2 de concentration C_2 .

Pour chacun des dosages, on utilise une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration C_A . Sur le **figure 1** sont portées les deux courbes (1) et (2) des dosages réalisés.

- a- Attribuer à chaque courbe de dosage la base correspondante. Justifier.
- b- Montrer que $C_2 = C_1$.
- 3) On s'intéresse au dosage de la solution aqueuse de B_1 .
a- Ecrire l'équation de la réaction de dosage de B_1 et vérifier que cette réaction est pratiquement totale.
b- Préciser, en le justifiant, si le mélange obtenu à l'équivalence est à caractère acide, basique ou neutre.

- 4) Comparer, à l'aide de deux méthodes différentes, les forces des deux bases B_1 et B_2 .

Figure 1



PHYSIQUE (12 points)

Correction

1 - a -

Equation.		B_1	+	H_2O	\rightleftharpoons	OH^-	+	B_1H^+
Etat du système	Avancement en mol.L ⁻¹	Concentration en mol.L ⁻¹						
Initial	0	C_1		excès		$10^{-pH_e}/2$		0
Intermédiaire	y	$C_1 - y$		excès		$y + 10^{-pH}$		y
Final	y_f	$C_1 - y_f$		excès		$y_f + 10^{-pH}$		y_f

• Recherche de y_f .

$[OH^-]_{eau} = [H_3O^+]_{eau} = [H_3O^+]_{milieu} = 10^{-pH}$. ($2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$)

$[OH^-] = [OH^-]_{eau} + [OH^-]_{base}$.

$[OH^-]_{base} = [B_1H^+] = y_f$

$10^{pH - pK_e} = 10^{-pH} + y_f$

$pH > 8$ alors $10^{-pH} \ll 10^{pH - pK_e}$ ($x \ll y$ lorsque $\frac{x}{y} \leq 0,05$) $[OH^-] = 10^{pH - pK_e} - y_f$.

• Recherche de y_{max} .

y_{max} est y_f si on suppose que la réaction est totale c'est-à-dire que le réactif limitant est consommé totalement. Le réactif limitant est la base B_1 donc $C_1 - y_f = 0$. Ce qui correspond à $y_{max} = C_1$.

••• Calcul du taux d'avancement final de la réaction.

$\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}} = \frac{10^{pH - pK_e}}{C_1}$. A.N : $\tau_f = 10^{-1,9} = 1,26 \cdot 10^{-2} < 1$.

La monobase B_1 est faible. Elle est dite aussi faiblement ionisée car $\tau_f \leq 5 \cdot 10^{-2}$

1 - b -

$pK_a = -\log K_a = -\log \frac{[H_3O^+][S_2]}{[S_1H^+]}$.

$pK_a = -\log \frac{K_e \cdot [B_1]}{[OH^-] \cdot [B_1H^+]} = -\log \frac{K_e \cdot (C_1 - y_f)}{y_f^2}$.

Or $y_f = \tau_f \cdot C_1$ alors

$pK_a = -\log \frac{K_e \cdot C_1 \cdot (1 - \tau_f)}{\tau_f^2 \cdot C_1^2} = -\log \frac{K_e \cdot (1 - \tau_f)}{\tau_f^2 \cdot C_1} \approx -\log \frac{K_e}{\tau_f^2 \cdot C_1}$ remarque 1 $\tau_f \approx 1$.

A.N : $pK_a = 9,2$.

2 - a -

1^{ère} méthode :

D'après la courbe (2), le $pH_{initial} = 11,1$. C'est le pH de la solution (S_1). La courbe (2) correspond à la courbe de dosage de la base B_1 . Par élimination la courbe (1) correspond au dosage de la base B_2 .

2^{ème} méthode :

Pour les deux bases le volume versé de l'acide à l'équivalence est $V_{AE} = 10$ mL. A la demi équivalence, le volume versé de l'acide est $V_A = \frac{V_{AE}}{2} = 5$ mL et la valeur du $pH = pK_a$.

La courbe (2) donne pour ordonnée correspondant à $V_A = \frac{V_{AE}}{2} = 5$ mL, $pK_{a_1} = 9,2$. Cette valeur prouve que la courbe (2) correspond au dosage de la base B_1 . Par élimination la courbe (1) correspond au dosage de la base B_2 .

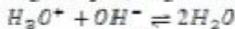
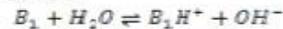
2 - b -

A l'équivalence acido-basique, $n_{acide}^{versé} = n_{base}^{initiale}$.

$C_A \cdot V_{AE_i} = C_i \cdot V_B^e$ ce qui implique $C_i = \frac{C_A \cdot V_{AE_i}}{V_B^e}$

Comme $V_{AE_1} = V_{AE_2}$ et que $V_B = V_B^e$ alors $C_1 = C_2$.

3 - a -



L'équation bilan : $B_1 + H_3O^+ \rightleftharpoons B_1H^+ + H_2O$.

La constant K relative à cette réaction est : $K = \frac{[B_1H^+]}{[B_1][H_3O^+]} = \frac{1}{K_{a_1}} = 10^{pK_{a_1}} = 10^{9,2} > 10^4$

La réaction du dosage est pratiquement une réaction totale.

3 - b -

A l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans leurs proportions stœchiométriques. Toute la base B_1 est consommée totalement et s'est transformée en son acide conjugué B_1H^+ . A part l'eau, les ions B_1H^+ sont les acides conjugués d'une base faibles ce sont des acides faibles et peuvent réagir avec l'eau selon l'équation : $B_1H^+ + H_2O \rightleftharpoons B_1 + H_3O^+$. Ces ions libèrent dans l'eau des ions hydronium et rendent le milieu à l'équivalence acide ayant donc un $pH < 7$; avec $pH_{E2} = 5,2$.

4 -

1^{ère} méthode :

Plus le pK_a est fort plus la base est forte. La valeur du pK_a est égale à la valeur du pH à la demi équivalence. $pK_{a_1} > pK_{a_2}$ la base B_1 est plus faible que la base B_2 .

2^{ème} méthode :

A même concentration, la base la plus forte est celle dont la solution a le pH le plus élevé. En effet,

Pour la base B_1 , $\tau_{f_1} = \frac{[OH^-]}{C_1} = 10^{-1,9}$.

Pour la base B_2 , $\tau_{f_2} = \frac{[OH^-]}{C_2} = 10^{-2,75}$.

$\tau_{f_1} > \tau_{f_2}$ dans l'eau la base B_2 est plus faible que la base B_1 .

Exercice n°12

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

Sur l'étiquette d'une bouteille de vinaigre commercial on lit, entre autres renseignements, «vinaigre à 8° ». Cela signifie que 100 g de ce vinaigre renferment 8 g d'acide éthanóique CH_3COOH . On considère que le vinaigre commercial est une solution aqueuse d'acide éthanóique de concentration molaire C_0 .

On désire déterminer, au cours d'une séance de TP, le degré d'acidité de ce vinaigre et de le comparer à la valeur indiquée sur l'étiquette. Pour cela, on dose le vinaigre par une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.

1- Le vinaigre commercial étant trop concentré pour être dosé par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue alors **100 fois**. On obtient ainsi une solution diluée (S_1) d'acide éthanóique de concentration C_1 .

Choisir dans la liste ci-dessous, la verrerie la plus appropriée pour préparer 1 L de solution (S_1).

- Fiole jaugée : 1 L
- Erlenmeyer : 1 L
- Eprouvettes graduées : 10 mL ; 20 mL
- Pipettes jaugées : 10 mL ; 20 mL

2- On prélève un volume $V_1 = 10\text{ mL}$ de la solution (S_1) que l'on dose avec la solution (S_B), en présence d'un indicateur coloré approprié : la phénolphtaléine (zone de virage : $8,2 - 10,0$). L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution (S_B) d'hydroxyde de sodium versé est égal à $V_{BE} = 13,5\text{ mL}$.

a- La solution obtenue à l'équivalence est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier.
En déduire la nature (fort ou faible) de l'acide éthanóique. Ecrire l'équation de sa réaction

c- Ecrire l'équation chimique de la réaction du dosage effectué, et montrer qu'elle est totale.

d- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S_1). En déduire la valeur de C_0 .

e- Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Le résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

Données :

- masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,01\text{ kg.L}^{-1}$
- masse molaire de l'acide éthanóique : $M = 60\text{ g.mol}^{-1}$
- constante d'acidité du couple (acide éthanóique /ion éthanóate) : $K_a = 1,58.10^{-5}$.

Exercice n° 13

On considère, à la température de 25°C, deux solutions basiques S_1 et S_2 de même concentration C_B . S_1 est une solution aqueuse d'une monobase B_1 et S_2 une solution aqueuse d'une monobase B_2 .

On dose séparément un même volume $V_B = 10 \text{ mL}$ de chacune des solutions S_1 et S_2 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A et de $\text{pH} = 2,3$. L'équivalence acido-basique est obtenue, dans les deux cas, par l'ajout d'un volume d'acide égal à 20 mL.

Le tableau suivant rassemble les résultats de quelques mesures, avec V_A le volume d'acide ajouté :

$V_A \text{ (mL)}$		0	10	20	40
pH	Solution S_1	10,6	9,2	5,5	2,7
	Solution S_2	12,0	11,5	7,0	2,7

1-a- Comparer les forces des deux bases B_1 et B_2 .

b- Déterminer la concentration molaire C_A de la solution d'acide chlorhydrique.

c- Déterminer la concentration molaire C_B des deux solutions basiques.

2-a- Sachant que l'une des deux bases est forte, identifier cette base par deux méthodes différentes.

b- Déterminer le pK_a du couple associé à la base faible.

c- Identifier la base faible parmi celles proposées dans le tableau suivant :

Couple acide - base	$C_5H_5NH^+ / C_5H_5N$	NH_4^+ / NH_3	$C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$
pK_a	5,4	9,2	10,8

d- Ecrire l'équation bilan de la réaction de la base faible par l'acide chlorhydrique.

3-a- Préciser le nom et la propriété de la solution obtenue par l'ajout, à la solution de base faible, d'un volume d'acide $V_A = 10 \text{ mL}$.

b- Justifier la valeur du pH obtenue suite à l'ajout d'un volume $V_A = 40 \text{ mL}$ d'acide à chacune des solutions S_1 et S_2 . On donne $K_e = 10^{-14}$ à 25°C.

Correction

1-a	A égale concentration, la base la plus forte est celle dont la solution a le pH le plus grand. B_2 est plus forte que B_1 (pH_{S_2} est supérieur à pH_{S_1}).
1-b	L'acide chlorhydrique est un acide fort $\Rightarrow \text{pH} = -\log C_A$; $C_A = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
1-c	A l'équivalence, on a : $C_A V_{AE} = C_B V_B \Rightarrow C_B = C_A V_{AE} / V_B$ Application numérique : $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
2-a	Méthode 1 : pour le cas d'une base forte $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_B$; $\text{pH} = 14 - 2 = 12 \Rightarrow B_2$ est la base forte. Méthode 2 : A l'équivalence, on a : pH_E du milieu réactionnel est égal à 7, à 25°C. On est dans le cas d'un dosage d'un acide fort (l'acide chlorhydrique) par une base Forte $\Rightarrow B_2$ est la base forte.
2-b	la demi-équivalence, on a $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,2$.
2-c	$\text{pK}_a = 9,2$ caractérise le couple $NH_4^+ / NH_3 \Rightarrow$ ainsi B_1 est NH_3
2-d	L'équation bilan est $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$
3-a	Solution tampon, caractérisée par un pH pratiquement constant pour le cas d'un ajout modéré d'eau, d'acide ou de base.
3-b	le pH est pratiquement celui de la solution de concentration C'_A formée des 20 mL d'acide chlorhydrique utilisé après l'équivalence dans un volume de 50 mL. $C'_A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}' = -\log C'_A = 2,7$

Exercice n°14

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

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse (S_A) d'un monoacide noté **AH**, s'est décollée. Il peut s'agir d'une solution de chlorure d'hydrogène **HCl** (acide fort), d'une solution d'acide méthanoïque **HCOOH** (acide faible) ou d'une solution d'acide benzoïque **C₆H₅COOH** (acide faible). On désire identifier l'acide **AH** et déterminer la concentration C_A de la solution (S_A). Pour cela, on introduit dans un bécher un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_A), on y verse progressivement une

solution aqueuse d'hydroxyde de sodium **NaOH** (base forte) de concentration $C_B = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ et on relève régulièrement le **pH** du mélange réactionnel. Le suivi pH-métrique permet de tracer la courbe de la **figure 2 de l'annexe (page 5/6)**.

- 1- a- Préciser en le justifiant, si à l'équivalence, le mélange réactionnel est acide, basique ou neutre.
b- En déduire que (S_A) ne peut pas être une solution de chlorure d'hydrogène.
- 2- a- Définir l'équivalence acido-basique.
b- Déterminer la concentration C_A de la solution (S_A).
- 3- a- En exploitant la courbe de la **figure 2**, déterminer en le justifiant, le **pK_a** du couple **AH/A⁻**.
b- En s'aidant du tableau ci-dessous, identifier l'acide **AH**.

Couple acide-base	C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	HCOOH/HCOO ⁻
K _a	6,31.10 ⁻⁵	1,78.10 ⁻⁴

- e- Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- 4- En l'absence du pH-mètre, on aurait pu effectuer ce dosage en utilisant un indicateur coloré. Quel indicateur coloré, parmi ceux cités ci-dessous, est le plus adapté à la conduite de ce dosage ? Justifier.

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,2 - 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0

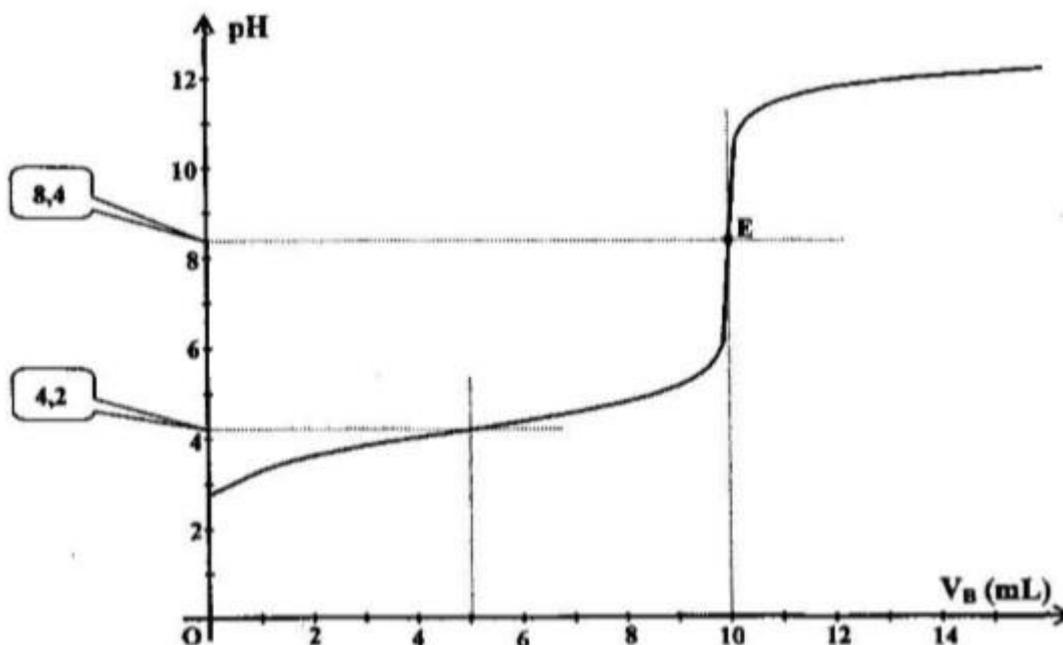


figure 2

Correction

1-a-	Le mélange réactionnel est basique car pH_E est supérieur à 7.
1-b-	Pour un dosage fort-fort pH_E est égal à 7.
2-a	C'est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont en proportions stœchiométriques.
2-b-	$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} \quad \text{A.N } C_A = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
3-a-	À la demi-équivalence, on a : $\text{pH} = \text{pK}_a$ $\text{pK}_a = 4,2$.
3-b-	b- $\text{K}_a = 10^{-\text{pK}_a} = 6,3 \cdot 10^{-5}$. L'acide AH_1 est donc l'acide benzoïque.
3-c-	c- $\text{C}_5\text{H}_6\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_6\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
4-	Le phénolphthaléine est le plus approprié car le pH_E appartient à sa zone de virage.

Exercice n° 15

Données :

- * Toutes les expériences sont faites à la même température supposée constante et égale à 25°C , température à laquelle $\text{pK}_w = 14$.
- * On néglige dans tout ce qui suit les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.
- * Une monobase B est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si le taux d'avancement final τ_f de sa réaction avec l'eau est inférieur ou égal à $5 \cdot 10^{-2}$.

Partie I

Pour préparer trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$,

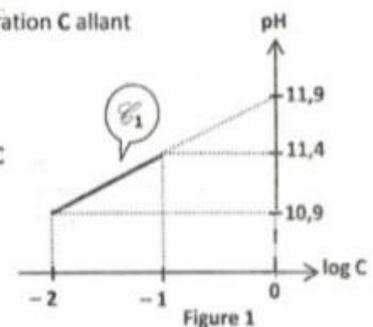
on dissout respectivement trois monobases B_1 , B_2 et B_3 dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre.

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	11,4	11,1	13,0

1) Montrer que B_1 et B_2 sont deux bases faibles alors que B_3 est une base forte.

2) La mesure du pH au cours de la dilution de (S_1) pour des valeurs de la concentration C allant de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe \mathcal{C}_1 de la figure 1.

- a – En utilisant l'expression de τ_f , que l'on établira, vérifier que la base B_1 est faiblement ionisée dans l'eau.
- b – En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie pH à $\log C$ et montrer qu'elle s'écrit sous la forme $\text{pH} = b + a \log C$. Identifier a et b .
- c – Calculer la valeur de pK_{a1} du couple $\text{B}_1\text{H}^+/\text{B}_1$.

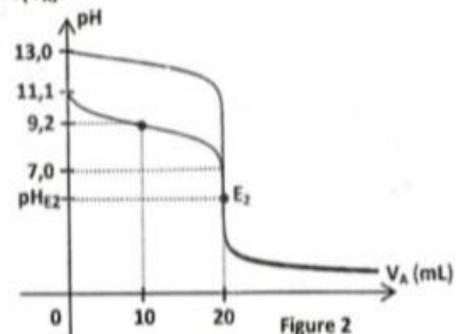


Partie II

A un même volume $V_{B2} = 10 \text{ mL}$ de (S_2) et $V_{B3} = 10 \text{ mL}$ de (S_3), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO_3 (acide fort) de concentration molaire C_A . La mesure du pH , après chaque ajout d'un volume V_A de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas, la courbe $\text{pH} = f(V_A)$.

Les courbes \mathcal{C}_2 et \mathcal{C}_3 obtenues sont représentées sur la figure 2.

- a – Identifier la courbe \mathcal{C}_3 qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S_3) et la solution d'acide nitrique.
 - b – Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_A .
- a – En exploitant la courbe \mathcal{C}_2 , déterminer la valeur de pK_{a2} du couple $\text{B}_2\text{H}^+/\text{B}_2$ et vérifier que B_2 est une base plus faible que B_1 .
 - b – Ecrire l'équation de la réaction entre B_2 et l'acide nitrique. Montrer que cette réaction est pratiquement totale.



3) a – Montrer, sans faire de calcul, que la solution obtenue à l'équivalence au point E_2 est acide.

b – Calculer pH_{E2} du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} - \log C); \text{ où } C \text{ est la concentration de l'acide } \text{B}_2\text{H}^+ \text{ à l'équivalence.}$$

Partie I

1 - La valeur du pH d'une base forte est donnée par l'expression :
 $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_0$. Seul le pH de la solution (S_1) vérifie cette relation. Par conséquent B_1 et B_2 sont des bases faibles et B_3 est une base forte.

$$2) a - \tau_{11} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_0} = \frac{K_e}{C_0 \cdot 10^{-\text{pH}_{S1}}}$$

$$\tau_{11} = 10^{-1,6} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$\tau_{11} < 5 \cdot 10^{-2}$ donc B_1 est faiblement ionisée dans l'eau.

b - Dans le domaine des concentrations [$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$], la base B_1 est faiblement dissociée dans l'eau donc $[B_1] \approx C$.

En négligeant les molarités des ions H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation propre de l'eau on peut écrire : $[B_1\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

La constante d'acidité du couple $B_1\text{H}^+/B_1$ s'écrit : $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [B_1]}{[B_1\text{H}^+]}$.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot C}{K_e} = \frac{10^{-2\text{pH}} \cdot C}{K_e}$$

D'où : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_e + \log C)$, qui peut se mettre sous la forme

$$\text{pH} = b + a \log C \quad \text{avec } b = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_e); \quad a = 1/2$$

c - D'après la courbe $b = 11,9$, or $b = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_e)$; d'où

$$\text{pK}_{a1} = 2b - \text{pK}_e$$

Soit : $\text{pK}_{a1} = 9,8$.

Partie II

1) a - Le pH initial de la solution (S_1) est égal à 13. La courbe \mathcal{C}_1 correspond au dosage de la solution (S_1).

b - l'équivalence acido-basique est l'état du mélange correspondant à un mélange de quantités de matière d'acide et de base dans les proportions stoechiométriques.

$$\text{A l'équivalence } C_a \cdot V_{AE} = C_0 \cdot V_{B1} \Rightarrow C_a = \frac{C_0 \cdot V_{B1}}{V_{AE}}$$

$$C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) a - Le pK_{a2} du couple $B_2\text{H}^+/B_2$ est donné par le pH de la solution à la demi équivalence ($\text{pH}_{(1/2\text{eq})}$), soit : $\text{pK}_{a2} = 9,2$.

$\text{pK}_{a2} < \text{pK}_{a1}$, la base B_1 est plus forte que la base B_2 .



La constante d'équilibre de cette réaction est : $K = \frac{[B_2\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][B_2]}$

$$K = 10^{\text{pK}_{a2}} > 10^4$$

La réaction de la solution de B_2 avec la solution d'acide nitrique est pratiquement totale.

3) a - A l'équivalence acido-basique, la solution contient entre autres l'acide conjugué $B_2\text{H}^+$ de la base B_2 (majoritaire), d'où le caractère acide de la solution.

Méthode 2 : pH_{E2} est inférieur à 7, le milieu est acide.

b - La concentration C s'écrit : $C = \frac{C_0 \cdot V_{B2}}{V_{B2} + V_{AE}}$

$$\text{pH}_{E2} = \frac{1}{2} \left(\text{pK}_{a2} - \log \frac{C_0 \cdot V_{B2}}{V_{B2} + V_{AE}} \right)$$

$$\text{pH}_{E2} = 5,3$$

Exercice n°16

Toutes les solutions aqueuses sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pur est $K_e = 10^{-14}$. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

Une monobase **B** est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si le taux d'avancement final τ_f de sa réaction avec l'eau est inférieur ou égal à $5 \cdot 10^{-2}$.

I- On prépare une solution aqueuse (S_1) d'ammoniac NH_3 , de concentration initiale $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH}_1 = 10,6$.

1- a- Montrer que NH_3 est une base faible ; écrire l'équation de sa réaction dans l'eau.

b- Calculer τ_f en précisant chaque approximation utilisée.

2- Etablir l'expression de la constante d'acidité K_{a1} du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ en fonction de K_e , C_1 et τ_f . Calculer sa valeur.

II- Un groupe d'élèves est chargé d'effectuer séparément le dosage d'un volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_1) et d'un même volume d'une solution (S_2) d'éthanamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{p}K_{a2} = 10,8$. L'éthanamine est considérée comme une base faible dans l'eau. Pour ces deux dosages, on utilise la même solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1-a- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit au cours du dosage de la solution (S_2) d'éthanamine.

b- Définir l'équivalence acido-basique et vérifier que le volume d'acide ajouté à l'équivalence, relatif à chacun de ces deux dosages, est égal à 20 mL.

c- Reproduire et compléter, en le justifiant, le tableau suivant :

	Volume $V_A(\text{mL})$ de (S_A)	0	10
Dosage de (S_1)	pH du mélange ($S_1 + S_A$)	10,6
Dosage de (S_2)	pH du mélange ($S_2 + S_A$)	10,8

2- Comparer, en le justifiant, la force des deux bases : NH_3 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

Correction

1-1-a- $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-14+\text{pH}} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{OH}^-] < C$; l'ammoniac est une base faible.



1-b- $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\text{Max}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_1}$ en négligeant les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau on a :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-], \text{ ce qui donne } \tau_f = \frac{[\text{OH}^-]}{C_1} = 3,98 \cdot 10^{-2}$$

2- la constante d'acidité K_{a1}

$$K_{a1} = \frac{K_e}{K_{b1}} = \frac{K_e [\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{(1 - \tau_f)K_e}{C_1 \tau_f^2} \quad \tau_f \text{ est négligeable devant } 1, \quad K_{a1} = \frac{K_e}{C_1 \tau_f^2} \quad K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

Commentaires :

- Le taux d'avancement final τ_f est le quotient de x_f par x_m , $\tau_f = \frac{x_f}{x_m}$
- si $\tau_f = 1$ la réaction est totale et si τ_f est inférieure à 1 la réaction est limitée.
- La dissociation de l'acide faible est partielle donc $C - y_f > 0$. $[\text{HO}] < C$



1-b- L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont en proportions stœchiométriques.

L'équivalence est atteinte quand $n_{(\text{base initiale})} = n_{(\text{acide ajouté})}$. Pour les deux dosages, on a $C_b V_b = C_a V_{aE}$ d'où $V_{aE1} = V_{aE2} = 20 \text{ mL}$

c- $V_a = V_{aE}/2$; c'est la demi équivalence $\text{pH} = \text{p}K_a$

S_2 est une solution basique d'une base supposée faiblement dissociée.

	Volume V_a (en mL) de (S_A)	0	10	
2- a	Dosage de (S_1)	pH du mélange	10,6	9,2
	Dosage de (S_2)	pH du mélange	11,4	10,80

2-b concentrations égales $\text{pH}_{S1} < \text{pH}_{S2}$, alors la base éthanamine est plus forte que l'ammoniac

Exercice n° 17

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.
On dispose, au laboratoire de chimie, de deux solutions aqueuses acides (S₁) et (S₂).

- (S₁) : une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène (HF) de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- (S₂) : une solution aqueuse d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration molaire C_2 .

Afin de déterminer la nature (fort ou faible) de ces deux acides et de comparer leurs forces relatives, on réalise les expériences suivantes :

1- Expérience n°1 :

A l'aide d'un pH-mètre, on mesure le pH de la solution (S₁), on trouve $\text{pH}_1 = 2,7$.

- a- Montrer que le fluorure d'hydrogène est un acide faible.
- b- Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

2- Expérience n°2 :

On réalise le dosage pH-métrique d'un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution (S₂) avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire $C_B = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On porte dans le tableau suivant les coordonnées de deux points de la courbe d'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de la solution de base ajouté.

V_B (mL)	pH	Nature du point
10	7,8	Point d'équivalence
5	3,8	Point de demi-équivalence

En exploitant le tableau précédent :

- a- justifier que l'acide méthanoïque est faible ;
- b- trouver le pK_a du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$;
- c- déterminer la valeur de C_2 .

3- Expérience n°3 :

Dans un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ de la solution (S₁), on introduit, sans variation de volume, une quantité $n_0 = 2.10^{-4} \text{ mol}$ de méthanoate de sodium (HCOONa). Il se produit une réaction acide-base symbolisée par l'équation chimique suivante :



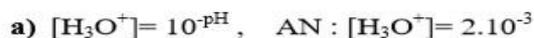
- a- Sachant que l'avancement final de cette réaction est $x_f = 1,73.10^{-4} \text{ mol}$, compléter le tableau d'avancement de la réaction, donné dans la figure 1 de la page 5/5.
- b- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à cette réaction.
- c- Comparer alors, la force des deux acides HF et HCOOH.

Equation chimique		$\text{HF} + \text{HCOO}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{HCOOH}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	8.10^{-4}	2.10^{-4}	2.10^{-4}	0
Final	x_f				

figure 1

Correction

1)



$[H_3O^+] < C_1$ donc l'acide HF est faible.



2)

a) Le pH du mélange au point d'équivalence est basique ($pH_E = 7,8$) ce qui signifie que l'acide méthanoïque est faible.

b) Le pK_a du couple $HCOOH / HCOO^-$ est égale au pH du mélange à la demi-équivalence ; $pK_a = 3,8$.

c) Au point d'équivalence la quantité de matière de base introduite dans le mélange est égale à la quantité de matière de l'acide.

$$n_B(E) = n_A \text{ signifie } C_B \cdot V_B(E) = C_A \cdot V_A$$

d'où ,

$$C_2 = \frac{C_B \cdot V_B(E)}{V_A}$$

$$\text{AN : } C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) Le volume V_1 de la solution S_1 est le siège d'un équilibre dynamique modélisé par l'équation (1-b-). La composition molaire de cette solution est :

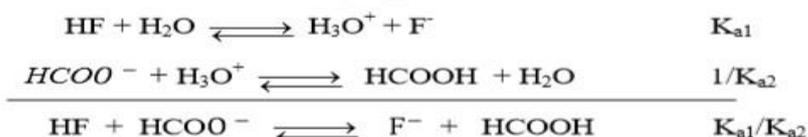
$$n(H_3O^+) = n(F^-) = V \cdot 10^{-pH} = 2.10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n(HF) = C_1 V_1 - V_1 \cdot 10^{-pH} = 8.10^{-4} \text{ mol.}$$

la dissolution du méthanoate de sodium $HCOONa$ (électrolyte fort) apporte dans la solution $n_0 = 2.10^{-2}$ mol d'ion méthanoate $HCOO^-$. L'ion méthanoate, étant une base faible il réagit avec les ions hydronium de la solution suivant l'équation :



Une transformation chimique prend naissance, dont l'équation bilan est :



L'avancement finale de cette transformation chimique est $x_f = 1,73 \cdot 10^{-4}$ mol.

a)

Equation chimique		$HF + HCOO^- \rightleftharpoons F^- + HCOOH$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	8.10^{-4}	2.10^{-4}	2.10^{-4}	0
final	x_f	$8.10^{-4} - x_f$ $= 6,27 \cdot 10^{-4}$	$2.10^{-4} - x_f$ $= 0,27 \cdot 10^{-4}$	$2.10^{-4} + x_f$ $= 3,73 \cdot 10^{-4}$	$x_f = 1,73 \cdot 10^{-4}$

b)

$$K = \frac{[F^-]_{eq} [HCOOH]_{eq}}{[HCOO^-]_{eq} [HF]_{eq}}$$

$$\text{AN : } K = 3,81$$

c) $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 1$ donc l'acide fluorhydrique HF est plus fort que l'acide méthanoïque HCOOH.

Exercice n°18

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On dispose de trois solutions aqueuses : S_1 , S_2 et S_3 .

S_1 : solution d'un monoacide A_1H de concentration molaire C_1 .

S_2 : solution d'un monoacide A_2H de concentration molaire C_2 .

S_3 : solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (base forte) de concentration $C_3 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise les deux expériences suivantes :

- **expérience 1** : à l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement la solution S_2 sur un volume $V_3 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_3 , contenu dans un bécher ;

- **expérience 2** : à l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement la solution S_3 sur un volume $V_1 = 24 \text{ mL}$ de la solution S_1 , contenu dans un bécher.

Dans chacune de ces deux expériences et sous agitation magnétique, on suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution du **pH** du mélange réactionnel contenu dans le bécher en fonction du volume ajouté $V_{\text{ajouté}}$ de la solution contenue dans la burette. Sur la Figure 1 de la page 5/5, sont tracées les courbes (e) et (e') traduisant le $\text{pH} = f(V_{\text{ajouté}})$, sur lesquelles sont représentés respectivement les points d'équivalences acido-basiques E et E'.

1- Représenter le schéma annoté du dispositif expérimental utilisé dans l'expérience 1.

2- Affecter à chacune des deux courbes (e) et (e') l'expérience correspondante en justifiant la réponse.

3- Définir l'équivalence acido-basique.

4- En exploitant les courbes (e) et (e') de la Figure 1 de la page 5/5 :

a) préciser, en le justifiant, le caractère (acide, neutre ou basique) de chacun des deux mélanges réactionnels obtenus à l'équivalence au cours des expériences 1 et 2 ;

b) calculer les concentrations molaires C_1 et C_2 des deux solutions S_1 et S_2 ;

c) justifier que A_1H est un acide faible et que A_2H est un acide fort.

5- En utilisant la Figure 1 de la page 5/5, à remplir par le candidat et à remettre avec la copie, déterminer graphiquement la valeur du $\text{p}K_a$ du couple correspondant à l'acide faible.

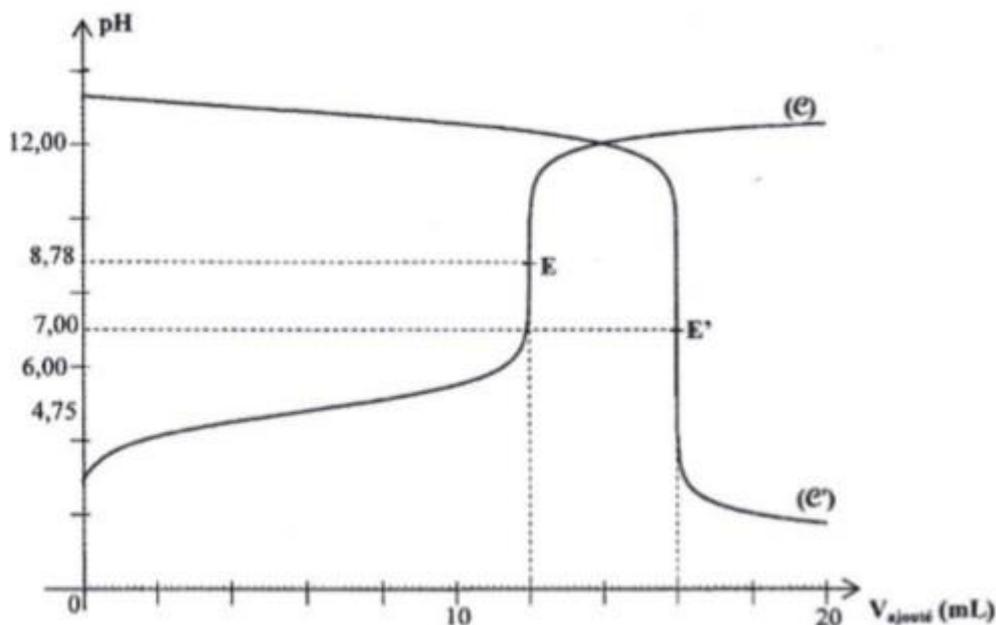
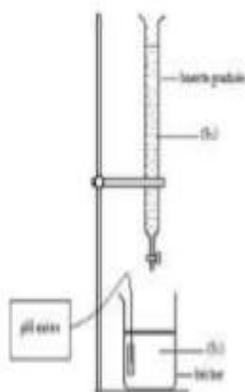


Figure 1

1-



2- Pour la courbe (\mathcal{C}'), le pH du mélange réactionnel diminue, par suite le bécher contient initialement la solution basique (S_3), ce qui correspond à l'expérience 1, ainsi la courbe (\mathcal{C}) correspond à l'expérience 2.

3- L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont dans les proportions stœchiométriques.

4- a)

- Première expérience : E' ($V_{E'} = 16 \text{ mL}$; $\text{pH}_{E'} = 7$), mélange neutre.

- Deuxième expérience : E ($V_E = 12 \text{ mL}$; $\text{pH}_E = 8,78$), mélange basique.

b) - Pour l'expérience 1, l'équivalence acido-basique est caractérisée par:

$$C_3V_3 = C_1V_{E'}, \text{ par suite : } C_1 = \frac{C_3V_3}{V_{E'}} = \frac{0,2 \cdot 10 \text{ mL}}{16 \text{ mL}} = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Pour l'expérience 2, l'équivalence acido-basique est caractérisée par:

$$C_2V_2 = C_3V_E, \text{ par suite : } C_2 = \frac{C_3V_E}{V_2} = \frac{0,2 \cdot 12 \text{ mL}}{24 \text{ mL}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

c) La courbe (\mathcal{C}') présente un seul point d'inflexion or, la base utilisée dans l'expérience correspondante est forte, par suite A_2H est un acide fort.

La courbe (\mathcal{C}) a deux points d'inflexion, la base utilisée est toujours forte, ainsi A_1H est un acide faible.

5-On a $\text{p}K_a = \text{pH}_{E/2}$ (pour $V_{\text{ajouté}} = V_{E/2} = 6 \text{ mL}$) = 4,75.

Exercice n°19

Toutes les solutions sont considérées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On prépare par dilution, à partir d'une solution aqueuse (S_1) d'une monobase (B) de concentration molaire C_1 , deux solutions aqueuses (S_2) et (S_3) de concentrations molaires respectives C_2 et C_3 . On désigne par τ_f le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (B) avec l'eau. Pour la solution (S_3), la plus diluée, le taux d'avancement final est $\tau_{f3} = 3,98 \cdot 10^{-2}$ et le pH a pour valeur $\text{pH}_3 = 10,6$.

- 1) Justifier que la monobase (B) est faible.
- 2) Pour toute solution (S_i) ($i = 1 ; 2 ; 3$), on désigne par C_i , pH_i et τ_{fi} , respectivement sa concentration molaire, son pH et le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (B) avec l'eau dans (S_i).
 - a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique y_i de la réaction de la monobase (B) avec l'eau.
 - b- Exprimer τ_{fi} en fonction de pH_i , $\text{p}K_e$ et C_i . En déduire que $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3) a- Montrer, en justifiant les approximations utilisées, que pour chacune des trois solutions étudiées le pH s'écrit : $\text{pH}_i = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C_i)$; où K_a est la constante d'acidité du couple BH^+ / B .
 - b- En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple BH^+ / B .
- 4) On effectue séparément le dosage d'un même volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de chacune des trois solutions (S_1), (S_2) et (S_3) par une même solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_a . On obtient les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
Volume de la solution d'acide ajouté à l'équivalence $V_{aEi}(\text{mL})$ ($i = 1 ; 2 ; 3$)	20	10	4

a- Déterminer les valeurs de C_a , C_2 et du rapport $\frac{C_1}{C_3}$.

- b- On dispose du matériel suivant :
- un flacon contenant 100 mL de la solution (S_1) ;
 - deux fioles jaugées de 50 mL et de 250 mL ;
 - deux pipettes jaugées de 10 mL et de 20 mL ;
 - une pissette remplie d'eau distillée.

En indiquant le matériel adéquat, décrire le mode opératoire à suivre pour préparer la solution (S_1) à partir de la solution (S_1).

Exercice n°20

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. On dispose, au laboratoire de chimie, d'un volume $V_B = 500 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_B) de concentration molaire C_B , obtenue par dissolution dans l'eau distillée d'une masse m d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte).

Au cours d'une séance de travaux pratiques, deux groupes d'élèves sont chargés de déterminer la valeur de la masse m . Pour y parvenir, le premier groupe procède à un dosage acido-basique, alors que le deuxième groupe opte pour la mesure du pH de la solution (S_B).

I- Dosage acido-basique

A un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S_B), les élèves du premier groupe ajoutent progressivement, en présence d'un indicateur coloré approprié, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) de concentration molaire $C_A = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution de chlorure d'hydrogène ajouté est $V_E = 12,5 \text{ mL}$.

- 1- a- Ecrire l'équation de la réaction du dosage effectué et vérifier qu'elle est totale.
b- Déterminer la valeur de C_B . En déduire celle de m . On donne : $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2- Au laboratoire, on dispose des indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	Zone de virage
Phénolphtaléine	8,2 – 10,0
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
Hélianthine	3,2 – 4,4

Les élèves de ce groupe choisissent d'utiliser le bleu de bromothymol; ils jugent que c'est l'indicateur coloré le plus approprié à ce dosage.

- a- Préciser le rôle d'un indicateur coloré lors d'un dosage acido-basique.
- b- Justifier le choix des élèves.

II- Mesure du pH de la solution (S_B)

- 1- Les élèves du deuxième groupe prélèvent un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S_B) et à l'aide d'un pH -mètre, ils mesurent le pH de cette solution. La valeur trouvée est $\text{pH}_B = 12,4$.
 - a- Rappeler l'expression du pH d'une solution aqueuse de base forte en fonction de sa concentration molaire C_B .
 - b- Montrer que le pH de la solution (S_B) s'exprime, en fonction de m , par la relation : $\text{pH}_B = 12,7 + \log m$.
 - c- En déduire la valeur de m .
- 2- Par mégarde, l'un des élèves de ce groupe ajoute au volume V_2 précédent, un volume V_e d'eau distillée; suite à cette dilution, il constate que la valeur du pH de la solution obtenue diffère de 0,8 de celle du pH de la solution (S_B).
 - a- Préciser, en le justifiant, si cette variation de pH correspond à une augmentation ou une diminution.
 - b- Déterminer la valeur de V_e .

Exercice n°21

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de l'acide.

On dispose :

- d'une solution aqueuse (S_0) d'acide éthanóique (CH_3COOH) de concentration molaire C_A ;
- d'une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise les deux expériences suivantes :

expérience 1 : on dose un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_0) par la solution (S_B). Le suivi de l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B de la solution (S_B) versé permet de tracer la courbe (\mathcal{C}_1) de la figure 3.

expérience 2 : à partir de la solution (S_0), on prélève un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ auquel on ajoute un volume V_e d'eau pure, on obtient une solution aqueuse (S_1) d'acide éthanóique de concentration molaire C_A' . On dose la solution (S_1) par la même solution (S_B). Le suivi de l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B de la solution (S_B) versé permet de tracer la courbe (\mathcal{C}_2) de la figure 3.

- 1) Le volume V_{BE} de la solution (S_B) ajouté pour atteindre l'équivalence étant $V_{BE} = 10 \text{ mL}$. Justifier le fait que ce volume reste inchangé dans l'expérience 2.

- 2) En exploitant les courbes de la figure 3 :

- a- justifier que l'acide éthanóique est un acide faible ;
- b- déterminer la valeur du $\text{p}K_a$ ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$).

- 3) Déterminer la valeur de la concentration molaire C_A .

- 4) On désigne par τ_f , le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau.

- a- Vérifier que l'acide éthanóique est faiblement ionisé dans la solution (S_0) ($\tau_f \leq 0,05$).

- b- Montrer alors que le pH de la solution (S_0) s'écrit : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_A)$.

- c- On suppose que l'acide éthanóique reste faiblement ionisé dans la solution (S_1). Déterminer C_A' . En déduire la valeur de V_e .

- 5) On désigne par E_1 et E_2 les deux points d'équivalence correspondants respectivement aux dosages effectués dans l'expérience 1 et dans l'expérience 2.

- a- Justifier le caractère basique du mélange réactionnel obtenu à l'équivalence acido-basique pour chacun des deux dosages.

- b- Sans faire de calculs et sans avoir recours à la méthode des tangentes parallèles, justifier que la valeur 8,4 du pH correspond à pH_{E_2} .

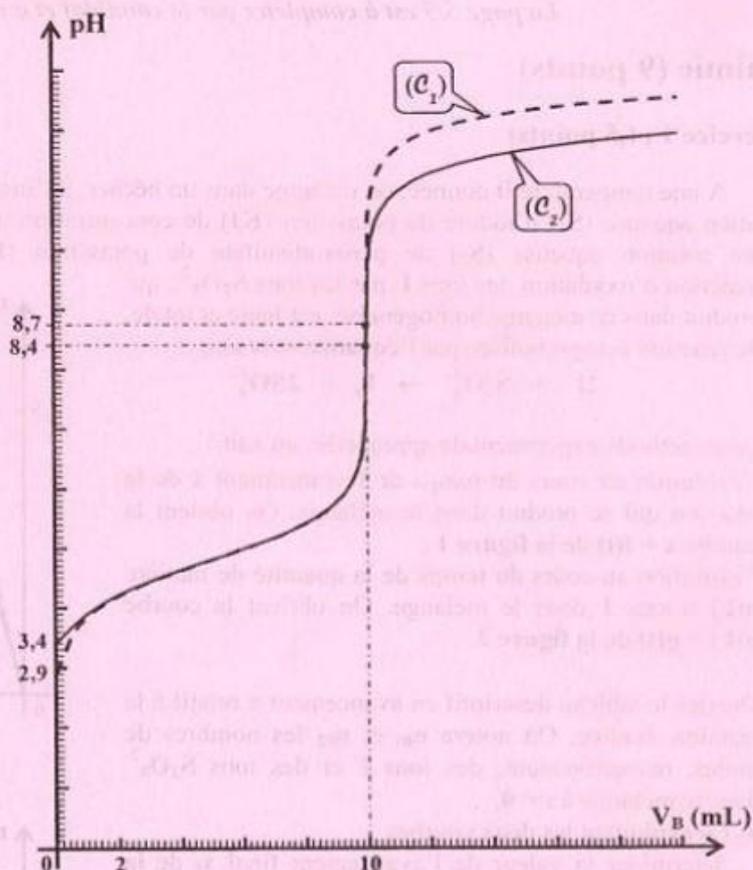


Figure 3

Exercice n°22

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. On dispose, au laboratoire de chimie, de trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire C_0 , obtenues respectivement par dissolution dans l'eau des monobases B_1 , B_2 et B_3 .

À un volume $V_B = 20 \text{ mL}$ de chacune des trois solutions, on ajoute progressivement une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide fort) de concentration molaire $C_A = C_0$ et on relève régulièrement le pH du mélange réactionnel. Les résultats des dosages effectués, pour quelques valeurs du volume V_A de la solution de chlorure d'hydrogène ajoutée, sont consignés dans le tableau suivant:

	$V_A \text{ (mL)}$	0	5	10	15	20	25
Dosage de (S_1)	pH du mélange réactionnel	10,6	9,7	9,2	8,7	5,7	2,9
Dosage de (S_2)	pH du mélange réactionnel	12,0	11,8	11,5	11,1	7,0	2,9
Dosage de (S_3)	pH du mélange réactionnel	11,3	10,9	10,6	10,2	6,5	2,9

- 1- Montrer que, pour les trois dosages effectués, l'équivalence acido-basique est obtenue pour un volume $V_{AE} = 20 \text{ mL}$ de la solution de chlorure d'hydrogène ajoutée.
- 2- En exploitant le tableau précédent:
 - a- montrer que la base B_2 est forte, alors que les bases B_1 et B_3 sont faibles ;
 - b- déterminer les valeurs des pK_a des couples auxquels appartiennent les deux bases faibles B_1 et B_3 .
- 3- a- Déduire la valeur de C_0 .
b- Comparer, en le justifiant, la force des bases B_1 et B_3 .