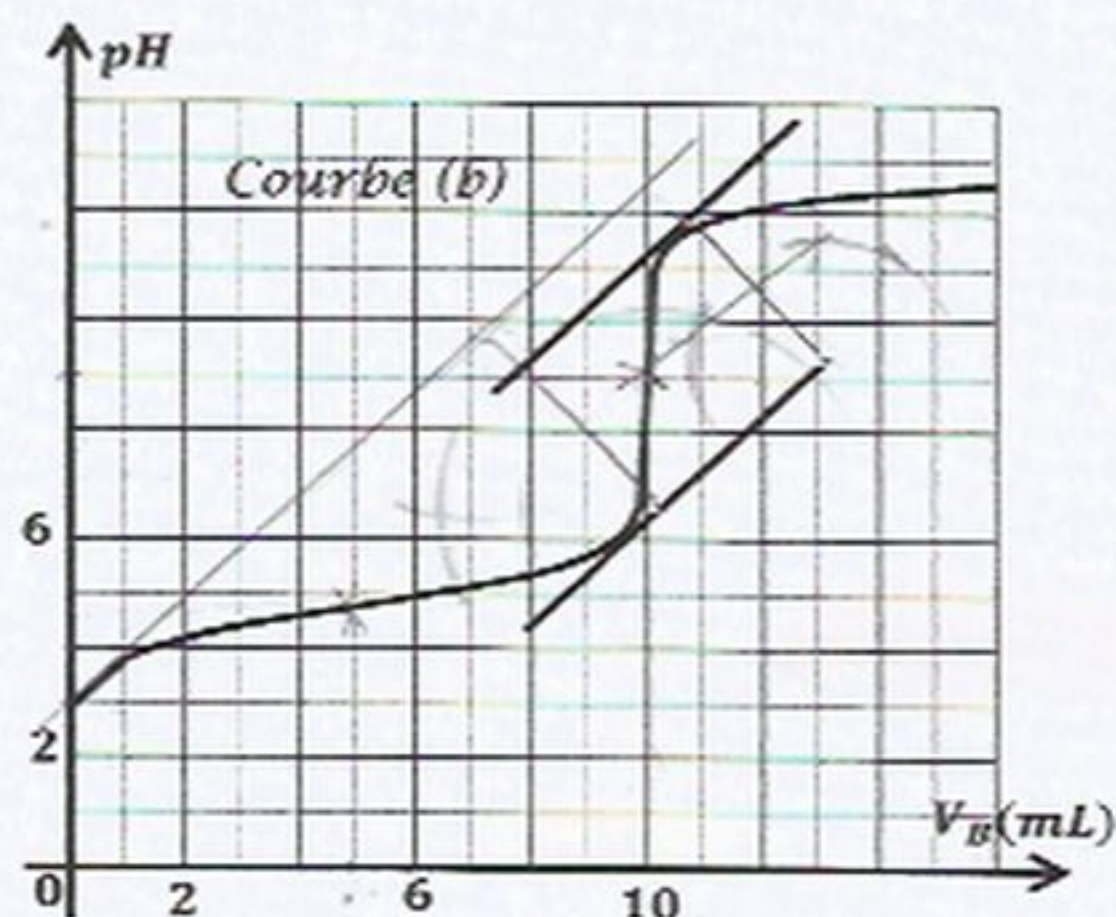
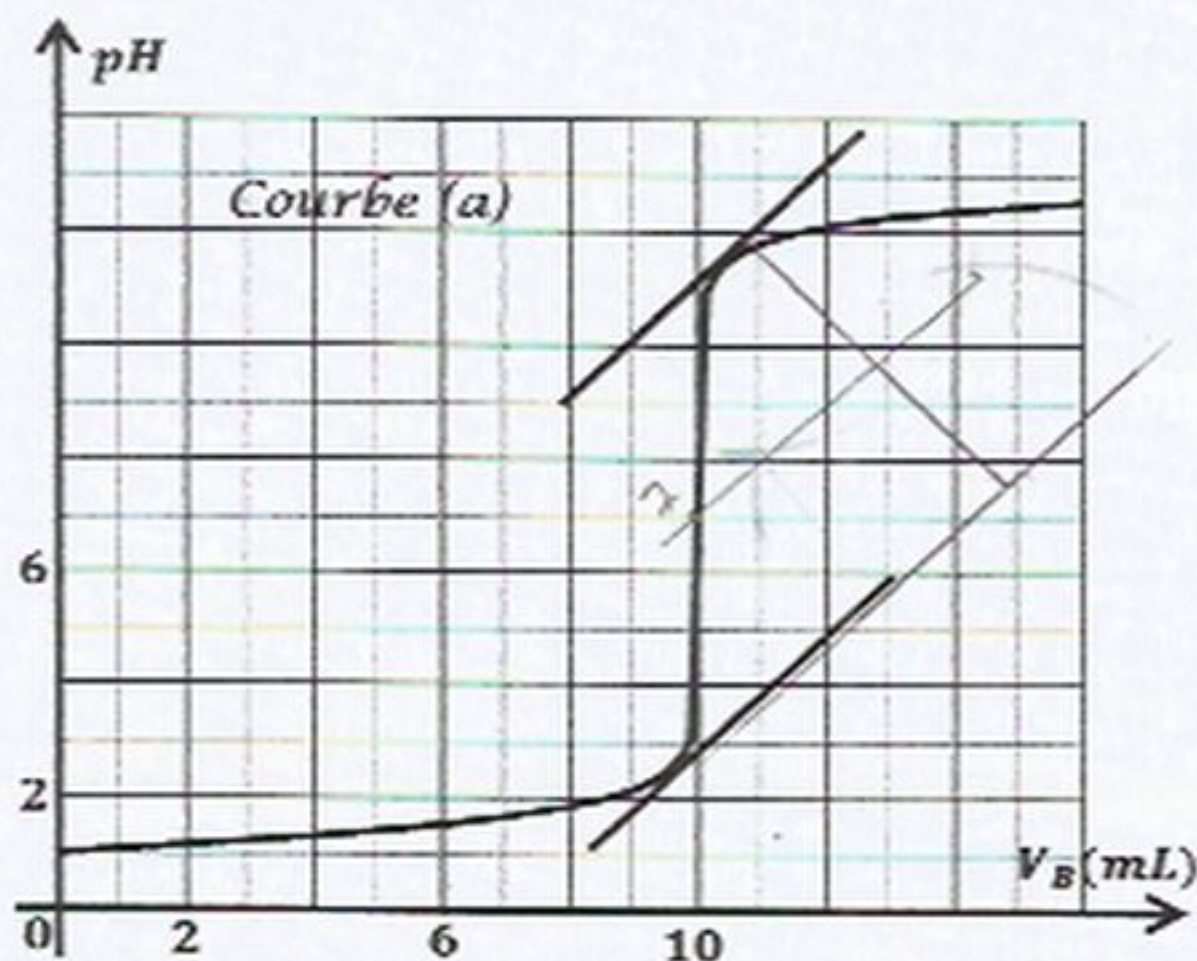




Filtrage acido-basique

Ex 01

On dose séparément un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'un monoacide fort A_1H de concentration molaire C_1 , puis un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'un monoacide faible A_2H de concentration molaire C_2 par une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration molaire $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'aide d'un pH -mètre on suit l'évolution du pH de la solution en fonction du volume V_B de la solution basique ajoutée. Les résultats ont permis de tracer les deux courbes $pH = f(V_B)$ suivantes



- A partir de l'observation des deux courbes et sans faire de calcul, identifier celle qui correspond au dosage de la solution de l'acide A_1H .
 - Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E_1 . Justifier la nature du mélange à l'équivalence.
 - Déterminer par deux méthodes différentes la concentration molaire C_1 .
- Dans le cas de la solution d'acide faible A_2H .
 - Déterminer graphiquement :
 - ✓ Les coordonnées du point d'équivalence E_2
 - ✓ Les coordonnées du point de demi-équivalence $E_{1/2}$. En déduire le pK_a du couple A_2H/A_2^- .
 - Ecrire l'équation de la réaction de dosage et montrer qu'elle est pratiquement totale
 - Qu'appelle-t-on la solution obtenue à la demi-équivalence ? Rappeler brièvement ces propriétés.

Ex 02

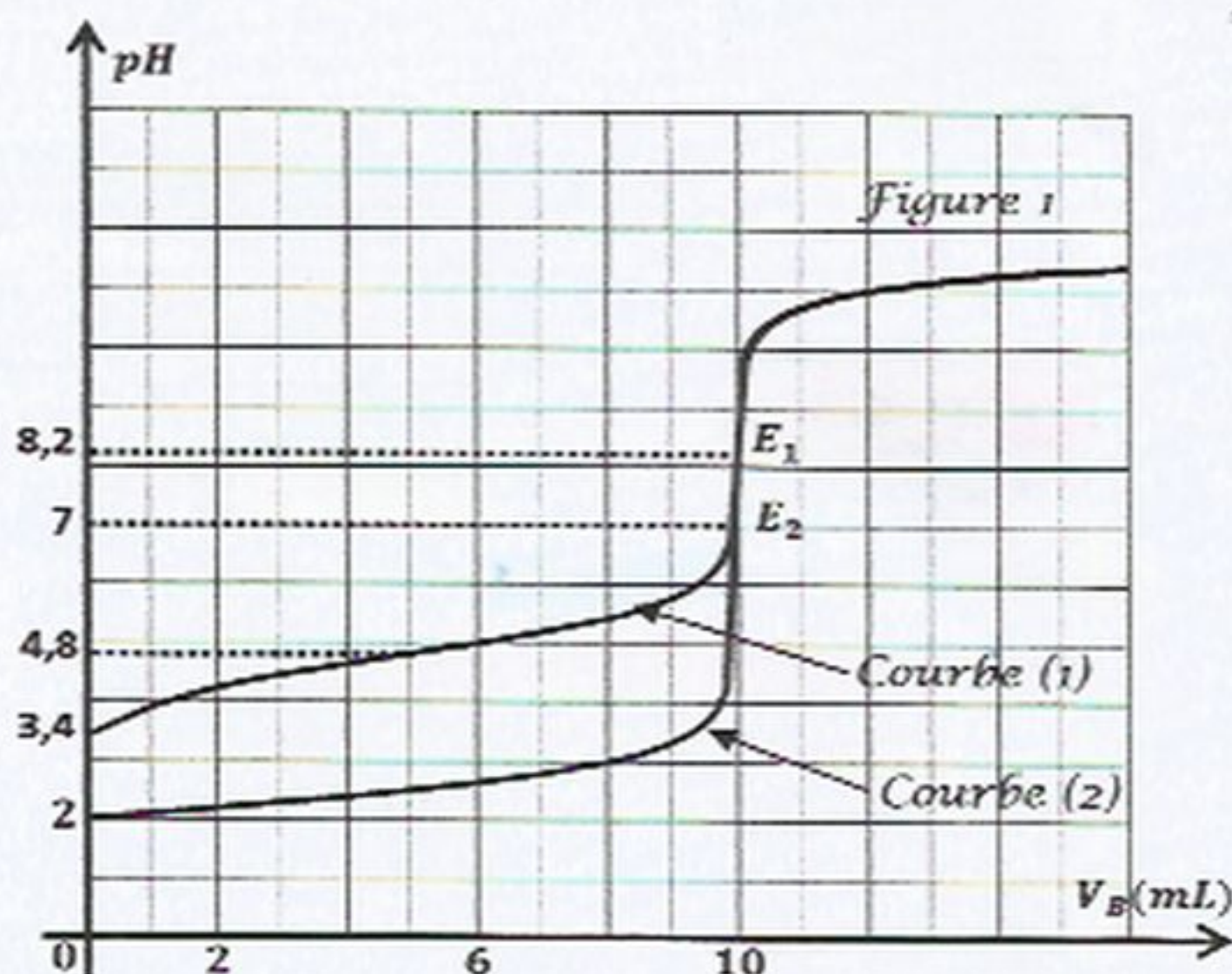
Toutes les solutions sont prises à $25^\circ C$ température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. Dans ce qui suit, on néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On dispose de deux solutions aqueuses de même concentration 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 1.

- Montrer que la courbe (2) correspond au dosage de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.
 - Ecrire l'équation chimique de la réaction de ce dosage.
 - En exploitant la courbe (2), déterminer la valeur de C_A .
- Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau.
 - Dresser le tableau descriptif d'évolution du système correspondant à la réaction précédente.
 - Etablir en fonction de C_A et $[\text{H}_3\text{O}^+]$, l'expression de la constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$. Calculer la valeur de son $\text{p}K_a$.
 - Retrouver cette valeur par exploitation de la courbe (1). Justifier.

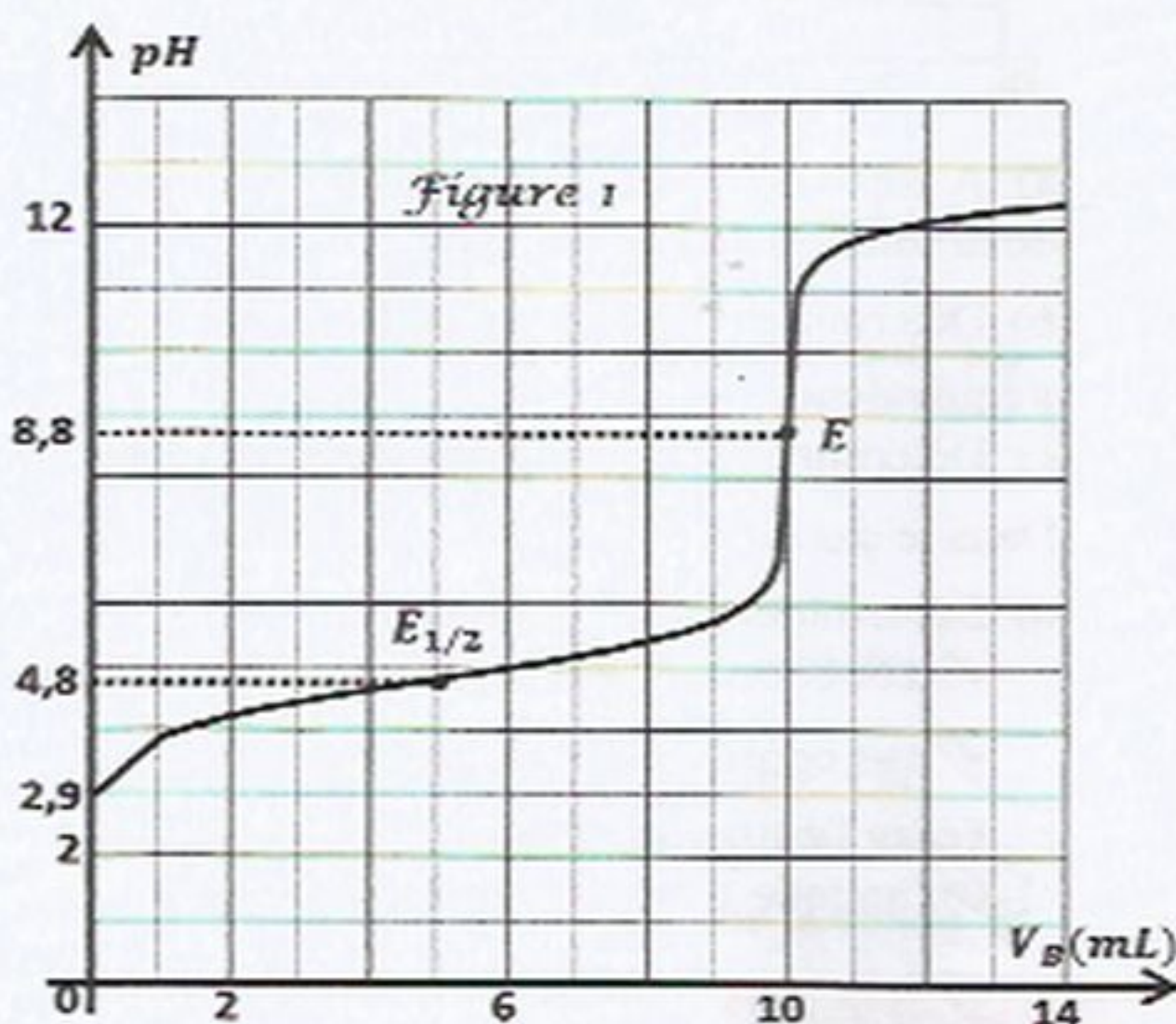


Ex 03

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 **$\text{pH} - \text{métrique}$** de (S_A) par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium de concentration molaire **$C_B = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$** , a permis de tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ de la figure-1.

- Donner un schéma annoté du montage qui permet de réaliser ce dosage.
- Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E .
 - Déduire la force de l'acide et de la base utilisés.
- Définir l'équivalence acido-basique et calculer C_A .
 - Montrer que l'acide est faiblement ionisé dans la solution (S_A) sachant que le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est donné par l'expression $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A}$.
 - Calculer le $\text{p}K_a$ du couple AH / A^- et montrer qu'on peut trouver cette valeur graphiquement.
- Ecrire l'équation de la réaction de dosage et montrer qu'elle est pratiquement totale.
 - Retrouver la valeur du pH au point d'équivalence E sachant que l'expression de pH d'une base faiblement ionisée est donnée par $\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C)$.



5. On répète le dosage précédent après avoir ajouté un volume $V_e = 80 \text{ mL}$ d'eau pure au volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_A) .
- Préciser, en le justifiant, l'effet de cette dilution sur :
 - Le pH à l'équivalence
 - Le pH à la demi-équivalence
 - Calculer le pH initial de la solution acide après dilution.

Ex 04

On se propose de comparer trois acides en solution notés A_1H , A_2H et A_3H , de concentrations molaires initiales C_1 , C_2 et C_3 . Pour cela on réalise les expériences suivantes :

Expérience 1 :

- ✓ On mesure le pH des trois solutions et on porte les résultats obtenus dans le tableau ci-contre :

| SOLUTION | (S_1) | (S_2) | (S_3) |
|----------|---------|---------|---------|
| pH | 3,4 | 2 | 2 |

Expérience 2 :

- ✓ On dose $V_A = 20 \text{ mL}$ de chaque solution d'acide par une même solution de soude $NaOH$ de concentration molaire C_B . Les volumes de soude versés à l'équivalence sont donnés dans le tableau ci-dessous

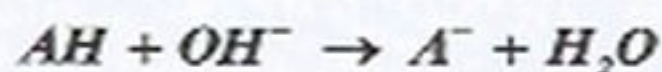
| SOLUTION | (S_1) | (S_2) | (S_3) |
|-----------------------|---------|---------|---------|
| $V_{BE} \text{ (mL)}$ | 2 | 40 | 2 |

- Déduire des résultats de ses expériences l'acide le plus fort. Justifier la réponse.
- On dilue 10 fois chacune des solutions et on mesure de nouveau le pH . Les résultats obtenus sont dans le tableau ci-dessous :

| SOLUTION | (S_1') | (S_2') | (S_3') |
|----------|----------|----------|----------|
| pH | 3,9 | 2,5 | 3 |

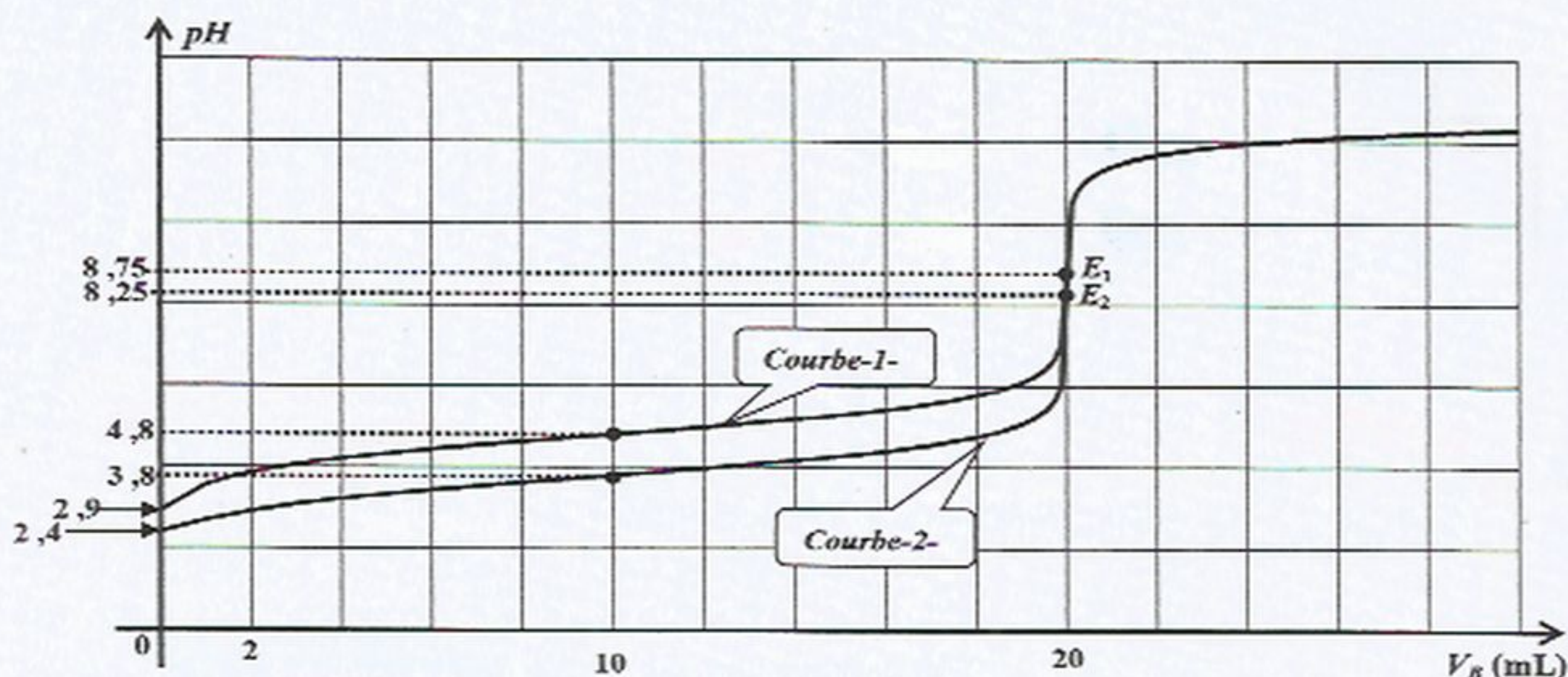
- ✓ L'un des trois acides est fort, lequel ? Justifier la réponse.
- Calculer la concentration molaire initiale de l'acide fort et en déduire C_B .
 - Calculer les concentrations molaires des deux autres acides.
 - Calculer les taux d'avancement des deux acides faibles avant la dilution et comparer leur force relative.

Dans un examen de travaux pratiques, un groupe de trois élèves est chargé d'effectuer le dosage d'un volume $V_A = 20\text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH ($pK_a = 4,8$ et $C_1 = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$) puis d'un même volume d'acide méthanoïque HCOOH ($pK_a = 3,8$ et $C_2 = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$). Pour ce dosage, on utilise la même solution d'hydroxyde de sodium NaOH , base forte de concentration $C_B = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$. Sur la figure 1 sont portées les deux courbes de dosage et où la courbe 1 correspond au dosage de CH_3COOH et la courbe 2 pour HCOOH . Désignons par AH l'un des deux acides faibles. L'équation de la réaction chimique au cours du dosage, supposée totale, est :



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

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C); \quad C \text{ étant la concentration de la base } \text{A}^-.$$



- L'exploitation des résultats des mesures effectuées au cours des deux dosages a été abordée différemment par les trois candidats et ce dans le but de classer les deux acides étudiés par force croissante.
 - Le premier élève a comparé les pH des deux solutions acides avant l'ajout de la base.
 - Le second s'est intéressé aux valeurs des pH à la demi-équivalence.
 - Le troisième a étudié les valeurs des pH à l'équivalence.

➤ Donner la classification obtenue pour chaque candidat en justifiant à chaque fois la démarche utilisée.
- On prélève à l'aide d'une pipette un volume $V_A = 20\text{ mL}$ de la solution aqueuse de l'acide éthanóïque. On prépare une solution (S) en ajoutant dans un bêcher un volume x d'eau pure à la prise d'essai V_A . On dose la solution (S) de volume total $V = (V_A + x)$, par la même base que précédemment. On constate que la valeur du pH à l'équivalence diffère de 0,2 de la valeur obtenue au cours du dosage décrit à la question 1.
 - Indiquer si cette variation du pH est une diminution ou une augmentation. Déterminer la valeur de x .
 - Calculer la valeur du pH de (S) avant l'ajout de la base forte.



Exercice N°12 :

Partie I :

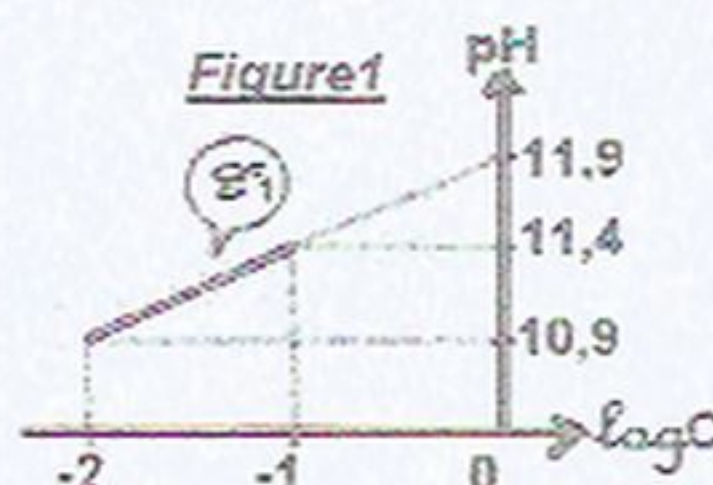
Pour préparer trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout respectivement trois monobases B_1 , B_2 et B_3 dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre.

| 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{E}_1 de la figure 1 ci-contre.

a- En utilisant l'expression de τ , quel'on établira, vérifier que la base B_1 est faiblement ionisée dans l'eau.

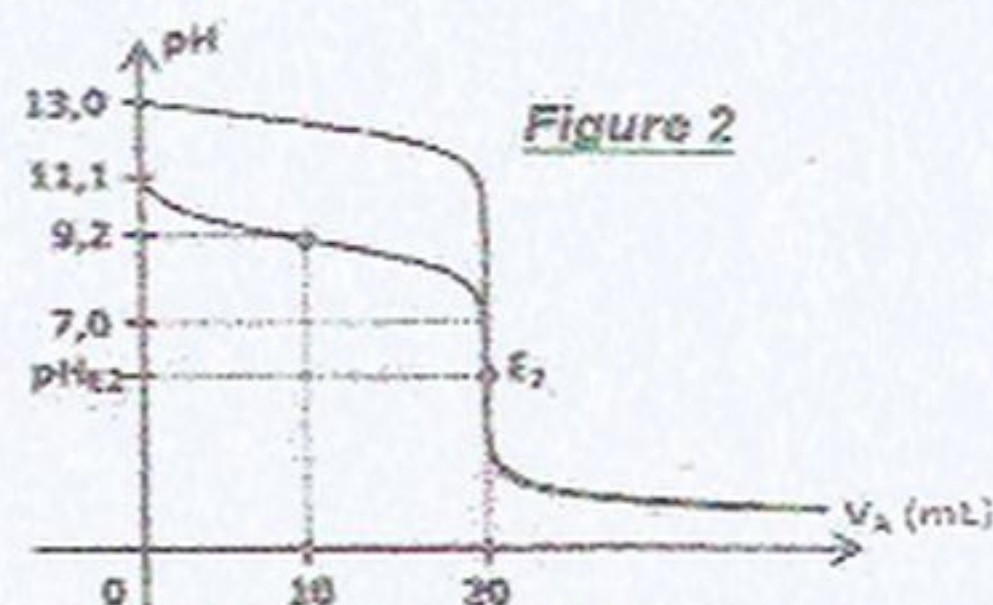


b- En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie pH à $\log C$ et montrer qu'elle s'écrit sous la forme $\text{pH} = b + a \log C$. Identifier a et b .

c- Calculer le $\text{p}K_{a1}$ du couple $B_1\text{H}^+/B_1$.

Partie II :

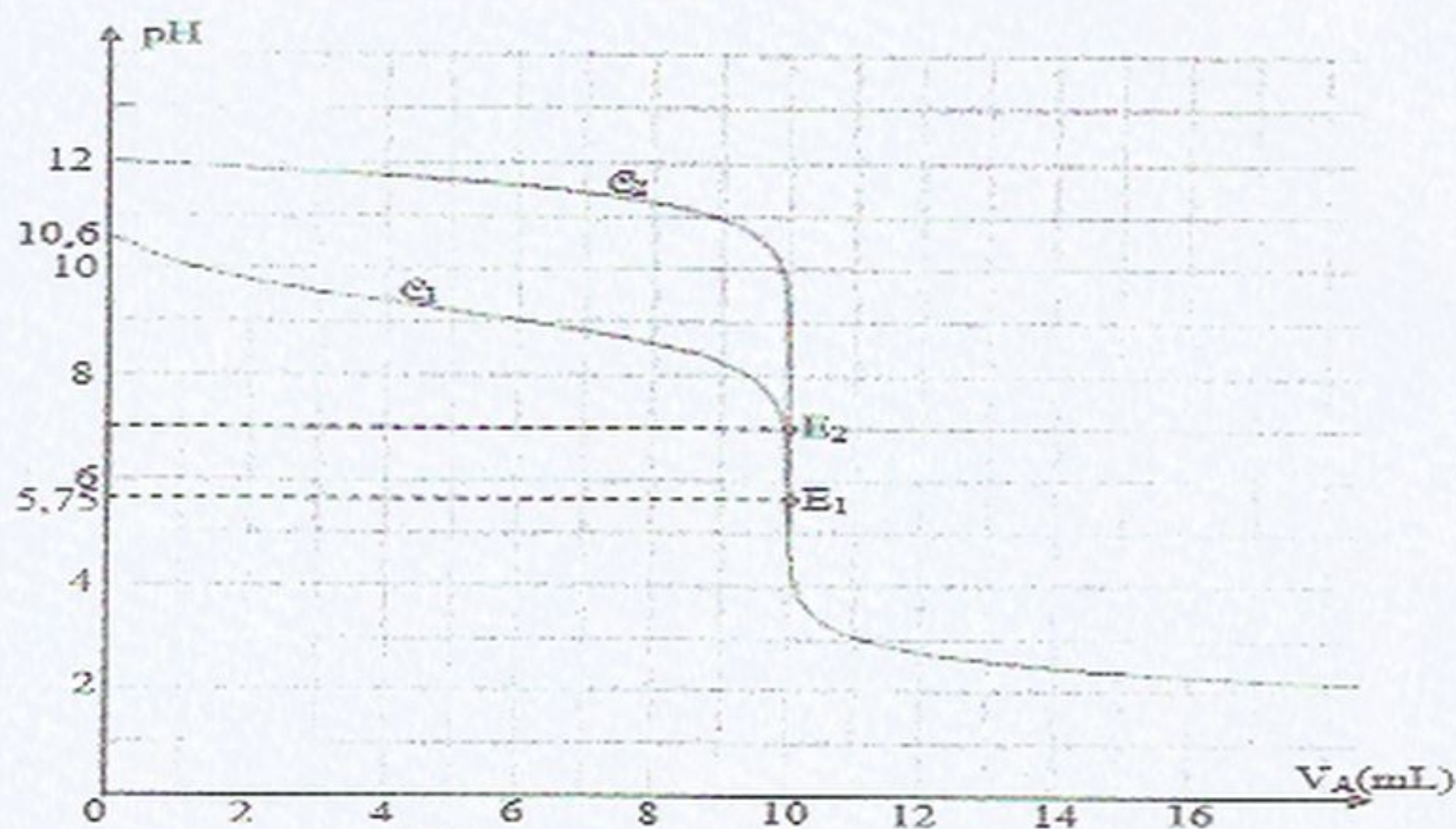
A un même volume $V_{B2} = 10 \text{ mL}$ de (S_2) et $V_{B1} = 10 \text{ mL}$ de (S_1), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO_3 (acide fort) de concentration molaire C_A . La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume V_A de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas, la courbe $\text{pH} = f(V_A)$. Les courbes \mathcal{E}_2 et \mathcal{E}_3 obtenues sont représentées sur la figure 2 ci-contre.



- 1) a- Identifier la courbe \mathcal{E}_3 qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S_3) et la solution de l'acide nitrique.
b- Déterminer la valeur de C_A .
- 2) a- en exploitant la courbe \mathcal{E}_2 , déterminer la valeur de $\text{p}K_{a2}$ du couple $B_2\text{H}^+/B_2$ 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 totale.
- 2) 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 $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} - \log C)$; où C est la concentration de l'acide $B_2\text{H}^+$ à l'équivalence.

Exercice N°11:

Soient deux solutions aqueuses basiques S_1 et S_2 de même volume $V_B = 10 \text{ mL}$ et de même concentration molaire C_B , dont l'une est une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (base forte) et l'autre est une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 (base faible). Le dosage pH-métrique de ces deux solutions basiques par une même solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration molaire $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a permis de tracer les courbes (C_1) et (C_2) ci-dessous représentant l'évolution du pH de chaque solution en fonction du volume d'acide ajouté :



- 1) a- Affecter à chacune des deux courbes (C_1) et (C_2) la base correspondante en justifiant la réponse.
b-Ecrire les coordonnées des points d'équivalence E_1 et E_2 .
c-Déterminer par deux méthodes C_B .
- 2) On s'intéresse au dosage de base faible NH_3 .
a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage de la base faible NH_3 .
b- Justifier le caractère acide de la solution obtenue à l'équivalence.
c- Déterminer graphiquement le pK_a du couple acide / base correspondant à la base faible NH_3 .
d- Préciser les propriétés du mélange réactionnel lorsque son pH est égal au pK_a du couple acide base auquel appartient l'ammoniac.
e- Donner le nom de cette solution.
- 3) On dilue la solution initiale de la base faible NH_3 (en maintenant la température constante) puis on dose la solution obtenue avec la même solution d'acide chlorhydrique. Préciser l'influence de cette dilution sur :
a- Le volume V_{AE} de la solution d'acide ajoutée.
b- La valeur du pH_E lorsque le point d'équivalence sera atteint.
c- La valeur du pH à la demi-équivalence.

Exercice N°10 :

On dispose de trois solutions aqueuses.

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 .

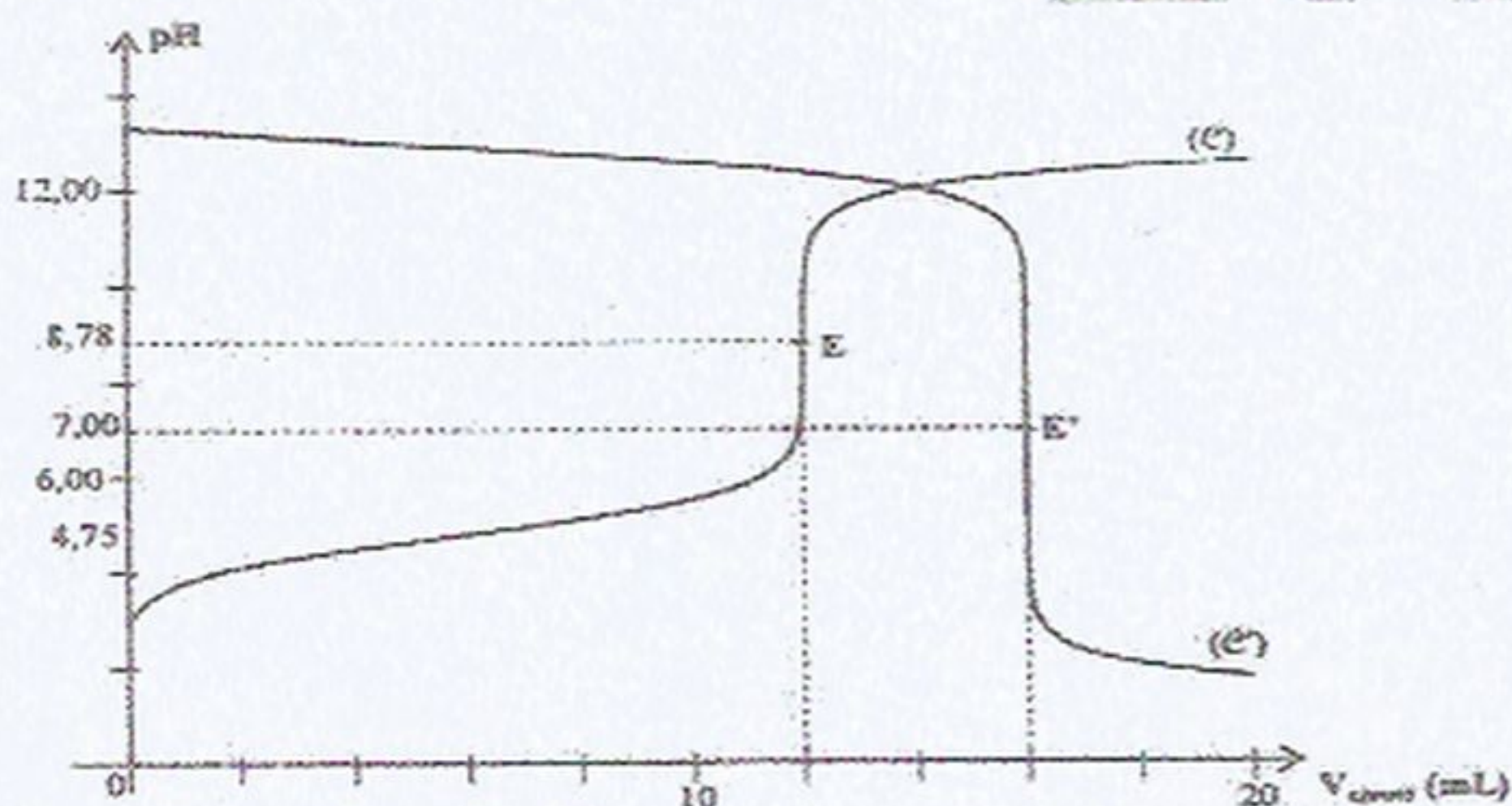
S_3 : solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (base forte) de concentration molaire $C_3 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

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 ci-dessous, sont tracées les courbes (c) et (c') traduisant le $\text{pH} = f(V_{\text{ajouté}})$, sur lesquelles sont représentés respectivement les points d'équivalences acido-basiques E et E'.



- 1) Affecter à chacune des deux courbes (c) et (c') l'expérience correspondante en justifiant la réponse.
- 2) En exploitant les courbes (c) et (c') :
 - 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.
 - d-déterminer la valeur du pK_a du couple correspondant à l'acide faible.
- 3) Ecrire l'équation qui modélise la réaction du dosage de l'acide faible et montrer qu'elle est totale.

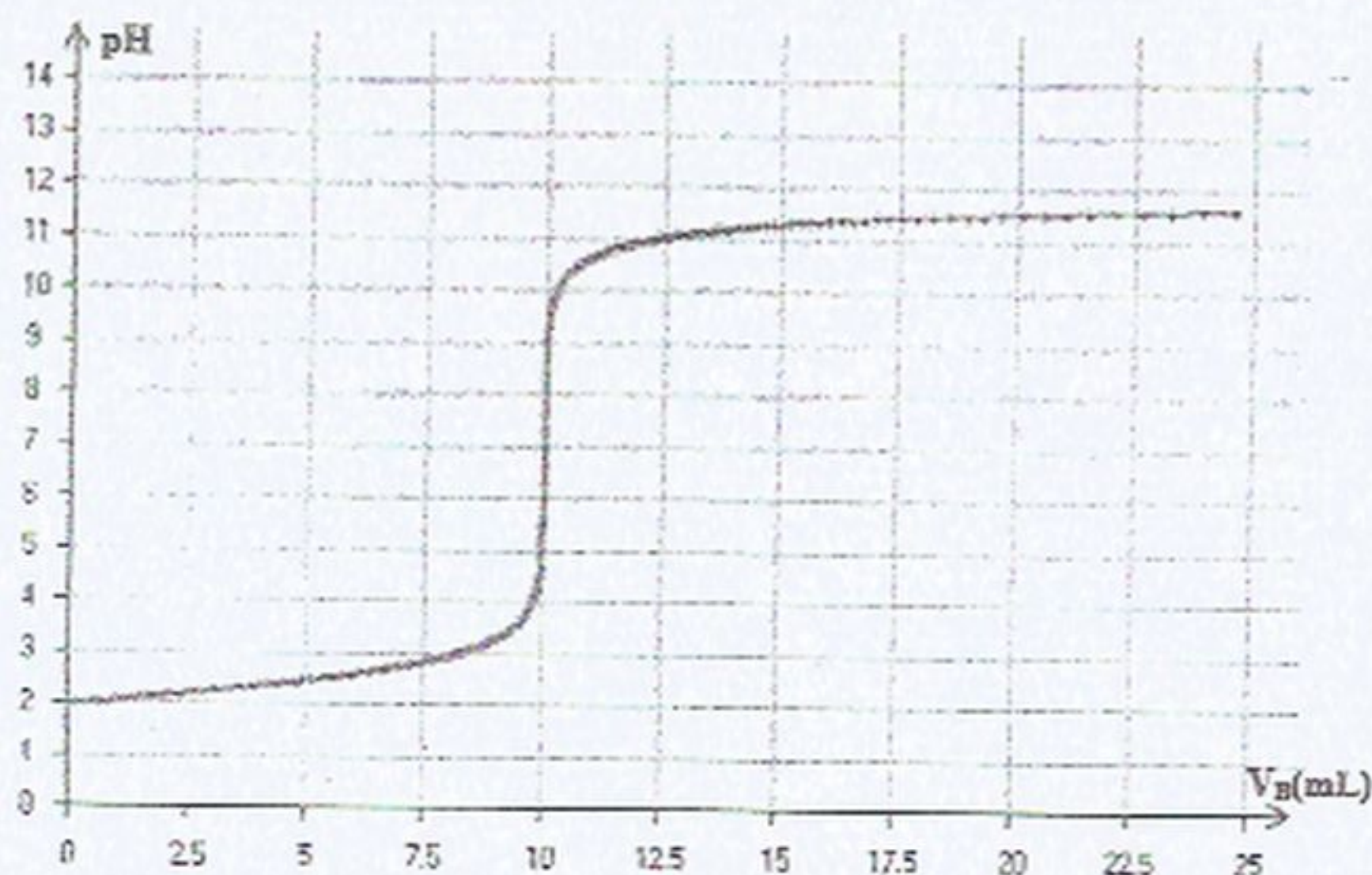
4) Le taux d'avancement final de la réaction de la base B_2 avec l'eau après dilution vaut $\tau_f = 3,5 \cdot 10^{-2}$.

a-Déterminer la valeur de C'_2 et déduire celle de C_2 .

a- Calculer la valeur du pK_a du couple B_2H^+/B_2 .

Exercice N°9:

On dose un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ d'une solution (S) d'acide chlorhydrique de formule HCl de concentration molaire C_A inconnue, par une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration molaire $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Au cours du dosage, 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 le graphe ci-dessous.



- 1) Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu au cours du dosage et montrer qu'elle est totale.
- 3)
 - a- Définir l'équivalence acido-basique.
 - b- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence acidobasique.
 - c-Montrer que l'acide chlorhydrique est un acide fort.
 - d- Déterminer la concentration C_A de la solution d'acide chlorhydrique utilisée.
 - e-Justifier la nature de la solution obtenue à l'équivalence acido basique.
- 4- On dispose des trois indicateurs colorés dont les zones de virage sont consignées dans le tableau suivant :

| Indicateur | Héliantine | B.B.T | Phénolphtaléine |
|----------------|------------|----------|-----------------|
| Zone de virage | 3,1- 4,4 | 6,2- 7,6 | 8 - 10 |

Préciser, en le justifiant, lequel de ces trois indicateurs est convenable à ce dosage.



Révision

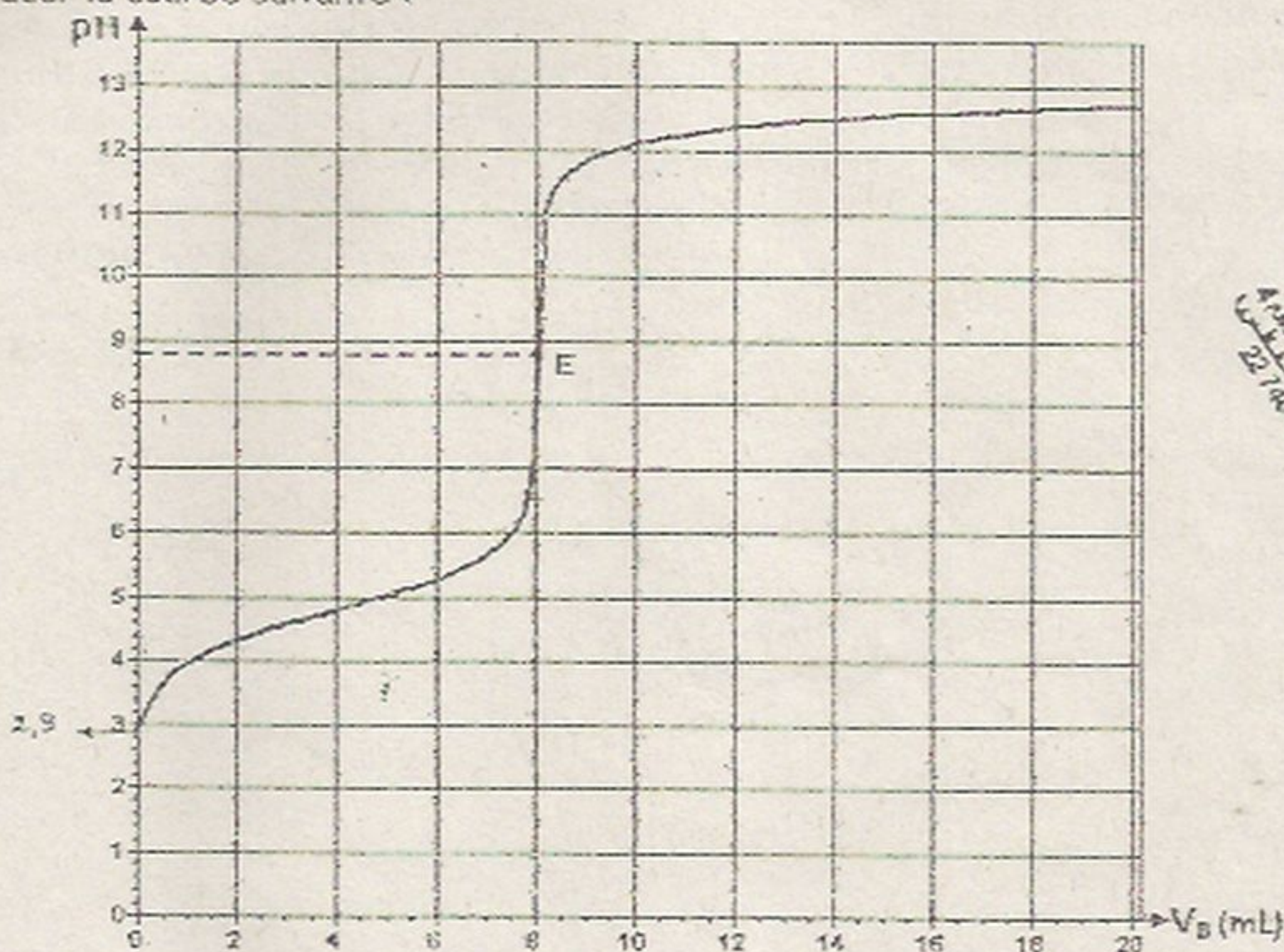
DOSAGE ACIDO-BASIQUE

4^{ème} Math et Sc.exp

Profs : Abdelmoula et Zribi

1603

I) A un volume $V_A = 10$ mL d'une solution aqueuse S_A d'un acide AH de concentration molaire C_A , on ajoute progressivement une solution S_B de potasse KOH (base forte) de concentration molaire C_B . Le suivi de l'évolution du pH du mélange réactionnel lors de l'ajout de la solution aqueuse de potasse a permis de tracer la courbe suivante :



مكتبة 18 جاتفي
مدرج بلي القوي نخل السور
صالحين الهاتف 22.740.485

- 1) Faire le schéma annoté du dispositif permettant de réaliser l'expérience précédente.
- 2) a) Justifier que AH est un acide faible.
b) Ecrire l'équation de la réaction responsable de l'évolution du pH.
- 3) a) Montrer qu'à la demi équivalence le pH du mélange réactionnel est égale au pK_a du couple AH/A^- .
b) Relever de la courbe la valeur du pK_a du couple AH/A^- .
c) Sachant que l'acide AH est faiblement ionisé dans la solution S_A , calculer la concentration initiale C_A de la solution S_A .

- 4) a) Définir l'équivalence acido-basique.
 b) Déterminer la concentration molaire C_B de la solution S_B .
 c) Justifier le caractère de la solution S_E obtenue à l'équivalence et retrouver la valeur du pH de cette solution.

II) On prélève de nouveau un volume $V_A = 10$ mL de la solution aqueuse S_A , on la dilue en y introduisant un volume V_e d'eau, puis on ajoute progressivement la solution S_B . On suit l'évolution du pH du mélange réactionnel. La comparaison des coordonnées des points d'équivalence de la première et la deuxième expérience montre que le pH varie aux cours de la deuxième expérience de 0,37 et le volume V_{BE} à l'équivalence conserve la même valeur ($V_{BE} = 8$ mL).

- 1) Déterminer, en le justifiant, la nouvelle valeur du pH à l'équivalence.
 2) Sachant que la base A reste faiblement ionisée même après la dilution, déterminer le volume d'eau V_e ajouté.

مكتبة 18 ج 3
 توحيد الطاهر لمون العلم الثانوي 4
 المسيرة ربيعة صليبي
 الهاتف 22 740 486



Exercice 1: On réalise le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude. La solution d'acide étant de volume $V_A = 10 \text{ cm}^3$. On ajoute progressivement la soude, on obtient le tableau suivant :

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|----|------|------|----|------|------|
| $V_B(\text{cm}^3)$ | 0 | 2 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 9,5 | 9,9 | 10 | 10,1 | 10,5 | 12 | 13 | 15 |
| pH | 2 | 2,2 | 2,4 | 2,5 | 2,7 | 2,95 | 3,3 | 3,7 | 4,5 | 7 | 9,5 | 10,5 | 11 | 11,1 | 11,3 |

- 1) Représenter la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction acide-base.
- 3) A partir des données et de la courbe déterminer :
 - a) La concentration molaire initiale de l'acide C_A .
 - b) Le point d'équivalence et la concentration initiale C_B de la soude.
- 4) Calculer les concentrations des entités présentes en solution pour $V_{B1} = 6 \text{ cm}^3$ et $V_{B2} = 13 \text{ cm}^3$.
- 5) On remplace la solution d'acide chlorhydrique par une solution d'acide nitrique. L'allure de la courbe est-elle changée ? Justifier.
- 6) A la solution d'acide on a ajouté initialement quelques gouttes de l'un des trois indicateurs colorés cités dans le tableau suivant :

| Indicateur | Zone de virage |
|---------------|----------------|
| Hélianthine | 3,1 / 4,4 |
| B.B.T | 6 / 7,6 |
| $\Phi. \Phi'$ | 8,2 / 10 |

Quel est l'indicateur le meilleur approprié pour repérer le point d'équivalence.

Exercice 2: On réalise les dosages de deux solutions S_1 et S_2 d'acide A_1H et A_2H de même volume $V_A = 10 \text{ mL}$, par une solution de soude de concentration $C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour les deux dosages le point d'équivalence est obtenu pour $V_{BE} = 10 \text{ mL}$. Les résultats des dosages sont regroupés dans le tableau suivant :

- 1) A partir des valeurs des pH des solutions acides initiales :
 - a) Comparer les forces relatives aux deux acides.
 - b) Déterminer les pK_a des deux couples A_1H/A_1 et A_2H/A_2 . Déduire V_B du tableau

| V_B en (mL) | pH au cours du dosage | |
|------------------|-----------------------|------------|
| | Pour S_1 | Pour S_2 |
| 0 | 2,9 | 2,4 |
| V_B | 4,8 | 3,8 |
| 10 | 8,75 | 8,25 |

- 2) Quelle est la nature de la solution obtenue à l'équivalence pour chaque dosage ? Comparer la force des solutions obtenues à l'équivalence, ce résultat confirme-t-il celui de la question précédente.
- 3) Déterminer les concentrations des entités présentes dans la solution qui provient de S_1 pour $V_B = 5 \text{ mL}$.

Exercice 3: (Bac 02p)

Toutes les expériences sont réalisées à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. (S_1), (S_2) et (S_3) sont trois solutions aqueuses respectivement de monobase B_1 , de monobase B_2 et d'acide chlorhydrique. Ces trois solutions ont la même concentration C . Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Expérience n°1 Dans un bêcher n°1, on introduit 10 mL de la solution (S_1)

additionnés de quelques gouttes de bleu de bromothymol et 10 mL de la solution (S_3).

Dans un bêcher n°2, on introduit 10 mL de la solution (S_2) additionnés de quelques gouttes de bleu de bromothymol et 10 mL de la solution (S_3). Après agitation, le contenu du bêcher n°1 prend la teinte verte alors que le contenu du bêcher n°2 prend la teinte jaune.

- 1) a) Montrer que, dans chacun des deux bêchers, le mélange obtenu est à l'équivalence acido-basique.
- b) En tenant compte de la coloration du contenu du bêcher n°2 déduire que la base B_2 est nécessairement une base faible. Ecrire alors l'équation de la réaction chimique associée au mélange de (S_2) avec (S_3).

Expérience n°2 A 10 mL de la solution (S_2), on ajoute 5 mL de la solution (S_3). Après agitation, le mélange a un pH égal à 9,2.

- 2) a) Déduire, en le justifiant, la valeur de la constante d'acidité K_a associée au couple B_2H^+ / B_2 .
- b) Pour la solution (S_2) de base faible B_2 le pH est donné par la relation $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$. Déduire la valeur de la concentration C , sachant que le pH de cette solution est égal à 10,6.
- 3) a) (S_1) correspond à une solution de monobase forte B_1 . Montrer que cette affirmation n'est pas en contradiction avec la coloration du contenu du bêcher n°1.
- b) Quel volume v_2 de la solution (S_3) faut-il ajouter à $v_1 = 9,9 \text{ mL}$ de la solution (S_1) pour que, après agitation, le pH du mélange réactionnel obtenu soit égal à 11.

| Couleur de la forme acide | Zone de virage | Couleur de la forme basique |
|---------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| Jaune | Verte $6,0 \leq \text{pH} \leq 7,6$ | Bleue |

Exercice 4: Toutes les solutions sont préparées à 25°C ($K_e = 10^{-14}$).

On dispose de trois solutions aqueuses :

- * Une solution (S) de chlorure d'hydrogène HCl de concentration initiale $C_A = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- * Deux solutions : (S₁) de concentration initiale C₁ et (S₂) de concentration initiale C₂ provenant d'une même base B. Dans ces solutions la base sera considérée faiblement ionisée.

On prend un volume $V_{1B} = 20 \text{ mL}$ de (S₁) et un volume V_{2B} de (S₂) et on réalise le dosage de chacune de ces solutions basiques par la solution (S). On obtient les 2 courbes suivantes.

1) A partir de la courbe (I) :

- Déterminer C₁.
- Déterminer le pK_a du couple (BH⁺/B) de deux façons.

2) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b- Justifier qualitativement le caractère de la solution obtenue à l'équivalence.

3) Pour le dosage de la solution (S₂)

- Calculer C₂, puis V_{2B} .
 - Donner les propriétés de la solution obtenue pour $V_A = 8 \text{ mL}$.
 - Si (S₂) est obtenue suite à une dilution de (S₁), quel volume V_D de (S₁) faudra-t-il utiliser pour obtenir V_{2B} ?
- 4) Sachant que le pH de la solution obtenue à l'équivalence

s'écrit : $\text{pH}_E = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_E)$ avec

C_E la concentration initiale de cette solution. Calculer le pH_E de chacune des deux solutions.

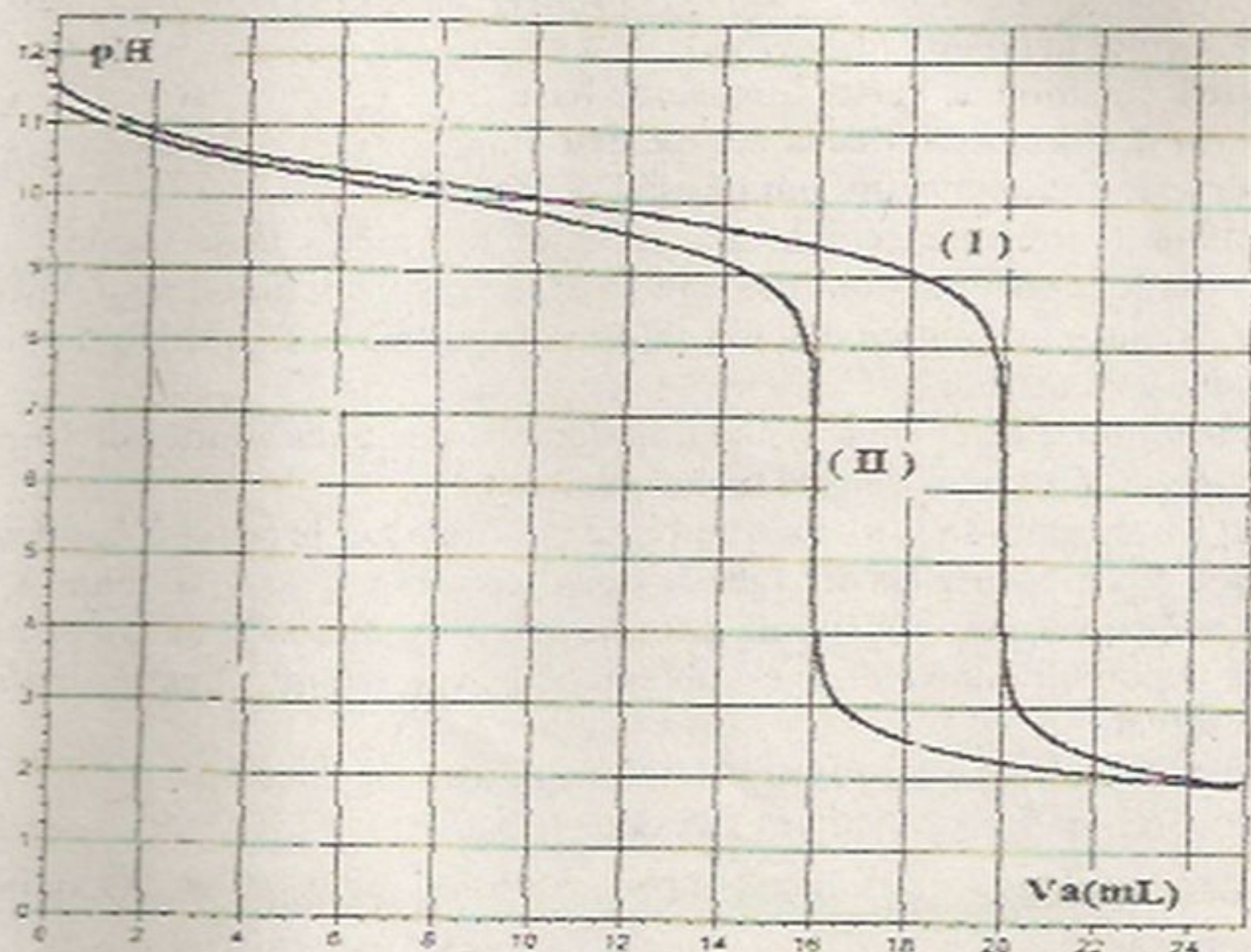
b- Quel volume d'eau faut-il ajouter à l'une des deux solutions obtenues à l'équivalence pour qu'elle prenne la valeur du pH de l'autre ?

5) Le point d'équivalence peut être repéré à l'aide d'un indicateur coloré.

- Définir : * l'indicateur coloré. * La teinte sensible
- Quel est l'indicateur coloré le plus approprié pour le repérage de l'état d'équivalence parmi ceux donnés dans le tableau suivant :

| Indicateur coloré | Zone de virage |
|---------------------|----------------|
| Rouge de méthylène | 4,8 à 6 |
| Bleu de bromothymol | 6,2 à 7,6 |

c- L'autre peut-il servir pour ce repérage ? Justifier



Exercice 5: Document : ETUDE DE LA VITAMINE C

L'acide ascorbique, couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume ainsi qu'aider dans le traitement de certains cancers.

En pharmacie il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple sous forme de comprimés « de vitamine C 500 ».

1. Étude de la réaction entre une solution aqueuse d'acide ascorbique et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Pour simplifier, l'acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, sera désigné par HA dans la suite de l'exercice. Dans cette étude, on envisage la réaction très rapide entre une solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté

$C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume initial de la solution aqueuse d'acide ascorbique est $V_A = 20,0 \text{ mL}$ et on note V_B le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

1.1. Ecrire l'équation traduisant cette réaction.

1.2. On étudie le mélange, à 25°C, lorsque l'on a versé $V_B = 5,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

2.1 Le pH du mélange est alors égal à 4,0. En déduire la concentration en ions oxonium H_3O^+ dans ce mélange.

1.2.2. Calculer la concentration en ions hydroxyde dans ce mélange. En déduire la quantité $n(HO^-)$ d'ions hydroxyde présents à l'état final dans ce mélange.

On donne le produit ionique de l'eau à $25^\circ C$: $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

1.2.3. Dresser le tableau descriptif de la réaction chimique entre l'acide ascorbique et les ions hydroxyde. En déduire la valeur numérique de l'avancement final x_e .

1.2.4. La transformation est-elle totale? La réaction associée à cette transformation peut-elle servir de support au dosage d'une solution aqueuse d'acide ascorbique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium?

2. Dosage d'un comprimé de vitamine C

On écrase un comprimé de « vitamine C 500 » dans un mortier. On dissout la poudre dans un peu d'eau distillée et l'on introduit l'ensemble dans une fiole jaugée de 100,0 mL; on complète avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S.

On prélève un volume $V_A = 10,0$ mL de la solution S que l'on dose avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenablement choisi. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $V_{BE} = 14,3$ mL.

2.1. Représenter un schéma annoté du dispositif pour réaliser ce titrage.

2.2. Quel indicateur coloré doit-on choisir parmi les trois proposés ci-après? On pourra s'aider de la courbe $pH = f(V_B)$ donnée pour justifier la réponse à cette question. Cette courbe a été obtenue à partir d'un logiciel de simulation, indépendamment des quantités dosées dans l'exercice. On donne la zone de virage de quelques indicateurs colorés.

2.3. Définir l'équivalence.

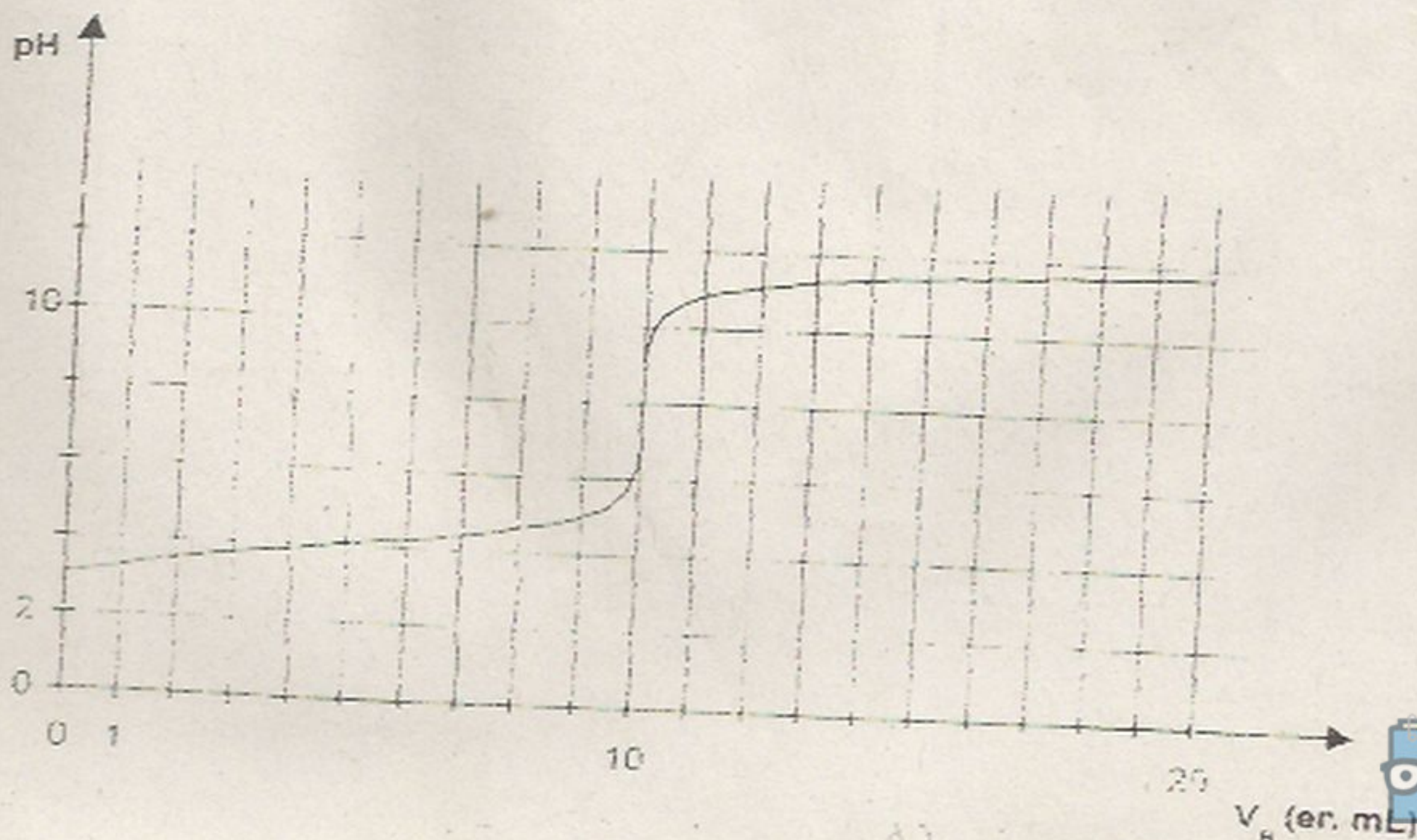
2.4. Calculer la quantité d'acide ascorbique dans les 10,0 mL de solution titrée en utilisant les données introductives de la question 2.

2.5. En déduire la masse m , en mg, d'acide ascorbique contenu dans un comprimé. Expliquer l'indication du fabricant « vitamine C 500 ».

On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M(C) = 12,0$; $M(H) = 1,0$; $M(O) = 16,0$.

| indicateur coloré | zone de virage |
|----------------------|----------------|
| rouge de méthyle | 4,2 - 6,2 |
| bileu de bromophénol | 3,0 - 4,6 |
| rouge de crésol | 7,2 - 8,8 |

Évolution du pH au cours de la réaction entre un volume $V_A = 20,0$ mL de solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume V_B de solution aqueuse de soude de concentration molaire en soluté apporté $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



EXERCICE N° 1 :

196

A un volume $V_A = 10$ mL d'une solution aqueuse (S) d'un acide AH de concentration molaire C_A , on ajoute progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on suit la variation du pH du mélange en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium versé, on obtient alors la courbe de la figure suivante :

- 1) Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour réaliser le suivi pH - métrique du dosage en indiquant le nom de chacun des récipients utilisés et le nom de chacun des réactifs qu'ils contiennent.
- 2) L'acide AH est-il fort ou faible ? Justifier.
- 3) Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 4) Le pH du mélange réactionnel à l'équivalence est donné par la relation suivante :

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

C étant la concentration de la base A^- et $K_a = 1,58 \cdot 10^{-4}$ est la constante d'acidité du couple (AH/ A^-)

- a) Définir le point d'équivalence noté E.
- b) Déterminer graphiquement les coordonnées pH_E et V_{BE} du point E.
Calculer la valeur théorique $\text{pH}_{\text{théor}}$ et la comparer avec celle déterminée graphiquement.
- c) Justifier le caractère basique du mélange à l'équivalence.

- 5) On considère la solution obtenue pour $V_B = \frac{1}{2} V_{BE}$ (solution au point de demi-équivalence)

a) Montrer que $[A^-] = [AH]$

b) En déduire que $\text{pH} = \text{pK}_a$

- 6) On possède les indicateurs colorés suivants :

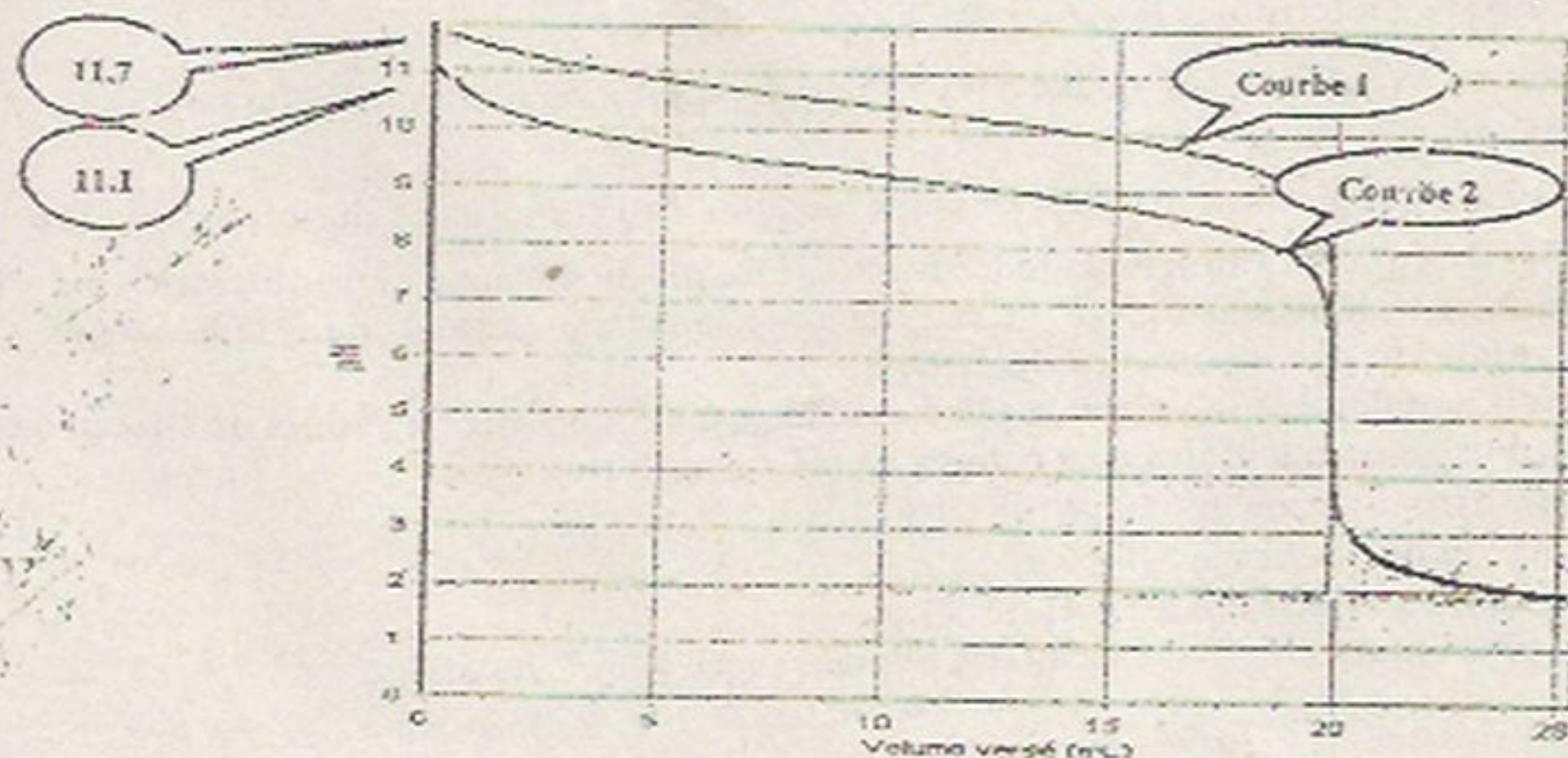
| Indicateur | Bleu de Bromothymol | Héliantine | Phénol phtaléine |
|----------------|---------------------|------------|------------------|
| Zone de virage | 6 - 7,6 | 3,1 - 4,4 | 8 - 9,9 |

Quel est le meilleur indicateur pour réaliser le dosage précédent ? Justifier.

EXERCICE N° 2 :

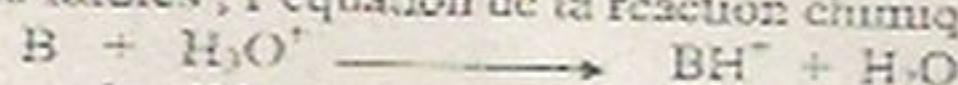
On effectue le dosage d'un volume $V_B = 20$ mL d'une solution S_2 d'ammoniac NH_3 de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ puis un même volume d'une solution S_1 de éthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ de concentration $C_1 = C_2$

Pour les deux dosages, on utilise la même solution d'acide chlorhydrique HCl, acide fort, de concentration $c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Sur la figure ci-dessous sont portées les deux courbes de dosage :



- courbe 1 : courbe de dosage de $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.
- courbe 2 : courbe de dosage de NH_3 .

En désignant par B l'une des bases faibles, l'équation de la réaction chimique au cours du dosage est :



Le pH du mélange réactionnel au point d'équivalence est donné par la relation :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$$

K_a : constante d'acidité de l'acide conjugué de la base B. C : Concentration de la base B

1°) Vérifier que les deux bases NH_3 et CH_3NH_2 sont des bases faibles.

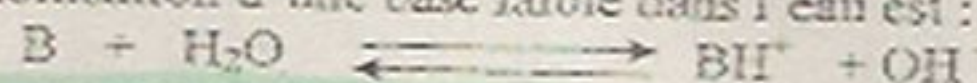
Ecrire les équations des réactions de chaque base avec l'eau.

2°) Montrer que la base CH_3NH_2 est plus forte que NH_3 en :

- comparant les pH des deux solutions basiques avant l'ajout de l'acide.
- comparant les pH à la demi-équivalence.
- comparant les pH à l'équivalence.

3°) Les deux courbes de dosage sont pratiquement confondues au delà de l'équivalence, expliquer pourquoi ?

4°) L'équation de la réaction d'ionisation d'une base faible dans l'eau est :



a) Définir le coefficient d'ionisation α d'une base.

b) Montrer que α s'écrit : $\alpha = \frac{10^{pK_e + pH}}{C_b}$

c) Calculer le coefficient α de chacune des bases NH_3 et CH_3NH_2 dans les solutions S_2 et S_1 et vérifier que la base CH_3NH_2 est plus forte que NH_3 .

EXERCICE N° 3 :

On prépare deux solutions aqueuses de bases (S_1) et (S_2) de même concentration molaire $C_b = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'une à partir de l'ammoniac (NH_3) (base faible) et l'autre à partir de l'hydroxyde de sodium ($NaOH$).

♦♦ On mesure le pH de chaque solution, on trouve : $pH(S_1) = 12$ et $pH(S_2) = 10,6$.

♦♦ On dose un volume $V_B = 20 \text{ cm}^3$ de chacune des deux solutions de base par la même solution (S_0) d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et on prélève deux mesures pour chaque dosage, les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

| | $V_a \text{ (mL)}$ | 10 | 20 |
|---------|---------------------|-------|------|
| (S_1) | pH du milieu | 11,52 | |
| (S_2) | mélange réactionnel | 9,2 | 5,75 |

- Identifier les deux solutions (S_1) et (S_2) en justifiant la réponse.
- Compléter avec justification le tableau précédent.
- Représenter, pour chacun des deux dosages, l'allure de la courbe de variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume de l'acide V_a ajouté.
- Ecrire les équations des réactions acido-basique correspondantes.
- Montrer qu'à la demi-équivalence du dosage de la base faible, le pH du milieu réactionnel est égal au pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 . Déterminer la valeur du pK_a de ce couple.
- Quel volume de la solution (S_0) faut-il ajouter à $V_b = 5 \text{ ml}$ de la solution d'ammoniaque pour obtenir un mélange de $pH = 9,2$?
- A un volume $V_b = 10 \text{ ml}$ de la solution d'ammoniaque, on ajoute $10,5 \text{ ml}$ d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de concentration molaire $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH du mélange ainsi obtenu est $pH = 7,2$.
 - Calculer les concentrations des espèces chimiques autres que l'eau présents dans le mélange.
 - Retrouver la valeur du pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 .
- Pour déterminer expérimentalement la valeur du pH du mélange à l'équivalence au cours de chacun des dosages précédents, on dispose des indicateurs colorés de pH suivants :
 - Bleu de Bromothymol : zone de virage : $[6 ; 7,6]$
 - Phénophtaléine : zone de virage : $[8 ; 9,9]$
 - Hélianthine : zone de virage : $[3,2 ; 4,4]$
 Quel est l'indicateur le plus approprié pour chacun des dosages précédents ? Justifier.

