

Série n°1

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

On dispose 2 solutions aqueuses :

* une solution S_1 d'un acide A_1H de concentration molaire C_1 .* une solution S_2 d'un acide A_2H de concentration molaire C_2 .

On mesure le pH de ces deux solutions (voir le tableau ci-après).

On réalise ensuite 2 dosages en faisant réagir 10cm^3 de chacune des solutions S_1 et S_2 avec une même solution de soude (ou hydroxyde de sodium).Les volumes respectifs V_1 et V_2 de solution de soude versée à l'équivalence sont donnés dans le tableau ci-dessous.1) Des résultats de ces deux séries de mesures, déduire quel est l'acide :
le plus fort.

Justifier la réponse.

2) On dilue 100 fois chacune des solutions (on ajoute de l'eau pour que le volume
de chacune des solutions soit multipliés par 100).On mesure le pH des solutions diluées. Les valeurs sont indiqués dans le
tableau.

L'un des 2 acides est un acide fort. Lequel ?

Justifier la réponse.

3) Calculer la concentration molaire initiale de la solution d'acide fort.

En déduire la concentration de la solution de soude.

4) Calculer la constante d'acidité correspondant à l'acide faible.

	S_1	S_2
pH initiale de la solution	$\text{pH}_1 = 3,9$	$\text{pH}_2 = 3,0$
Volume de solution de soude à l'équivalence	$V_1 = 1\text{cm}^3$	$V_2 = 1\text{cm}^3$
pH des solutions diluées	4,9	5

Série n°2

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

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

1) Donner le schéma annoté du montage qui permet la réalisation de ce dosage.

2) a) Déterminer graphiquement les Coordonnées du point d'équivalence E.

b) Déduire la force de l'acide et de la base utilisés.

3) a) Définir l'équivalence acido-basique et calculer C_A .

b) Montrer que l'acide AH 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 :

$$\tau_F = 10^{-\text{pH}} / C_A.$$

c) Calculer le pK_a du couple AH/A^- et montrer qu'on peut trouver cette valeur graphiquement.

4) a) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit au cours du dosage et montrer qu'elle est pratiquement totale.

b) Interpréter le caractère basique de la solution obtenue à l'équivalence et retrouver par le calcul la valeur de son pH_E .

5) On répète le dosage précédent après avoir ajouté un volume V_e d'eau pure au volume V_A de la solution (S_A).

a) Préciser en le justifiant, l'effet de cette dilution sur :

* le pH initial de la solution acide.

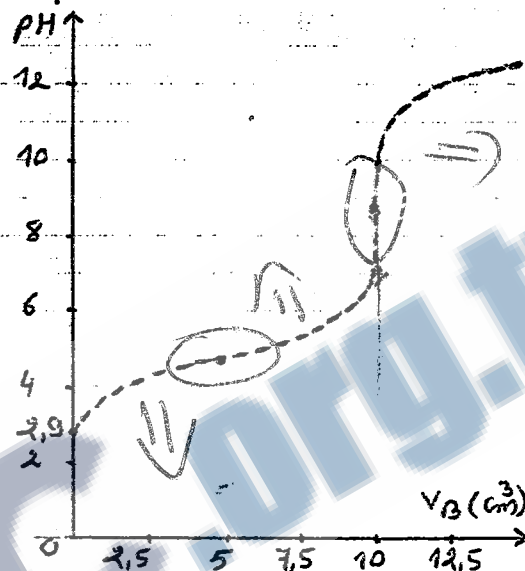
* le pH de la demi-équivalence.

* les coordonnées du point d'équivalence.

b) Calculer V_e sachant que la valeur de pH_E a varié de 0,15.

c) parmi les indicateurs colorés

consignés dans le tableau, lequel est le plus approprié pour réaliser ce dosage ? Justifier la réponse.



Nom de l'indicateur coloré de pH	Zone de virage
Bleau de bromothymol (BBT)	6,2 - 7,4
Hélianthine	3,1 - 4,4
Phénophtaléine	8,2 - 10,0

Série n°3

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

La température est maintenue constante et égale à 25°C , $K_e = 10^{-14}$.

L'aspirine commerciale contient principale actif l'acide acétylsalicylique, acide faible de masse molaire moléculaire $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ que l'on représente par AH. On dissout un comprimé d'aspirine de masse $m = 1,3\text{g}$ dans $V = 200\text{mL}$ d'eau pour obtenir une solution S.

On dose un volume $V_a = 10\text{mL}$ de S par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_b = 0,005\text{mol.L}^{-1}$ 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 1.

- 1) Le schéma du dispositif utilisé pour réaliser le suivi pH-métrique le dosage est donné par la figure 2, indiquer le nom de chacun des récipients utilisés et le nom de chacun des réactifs qu'ils contiennent.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 3) Déterminer la concentration molaire de l'acide acétylsalicylique dans la solution S. En déduire la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine commercial.
- 4) Au cours de la réaction du dosage désignons par n_1 la quantité de matière d'acide acétylsalicylique AH et par n_2 la quantité de matière de sa base conjuguée.
 - a) Montrer que le pH de la solution est donné par $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(n_2/n_1)$.
 - b) Comment est appelée la solution lorsque $n_1 = n_2$, donner ses propriétés.
- 5) 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 pH_{ETh} et la comparer avec celle déterminée graphiquement.
- c) Justifier le caractère basique du mélange à l'équivalence.
- d) Montrer que la réaction de dosage est pratiquement totale.
- 6) On possède les indicateurs colorés suivants :

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

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

Série n°4

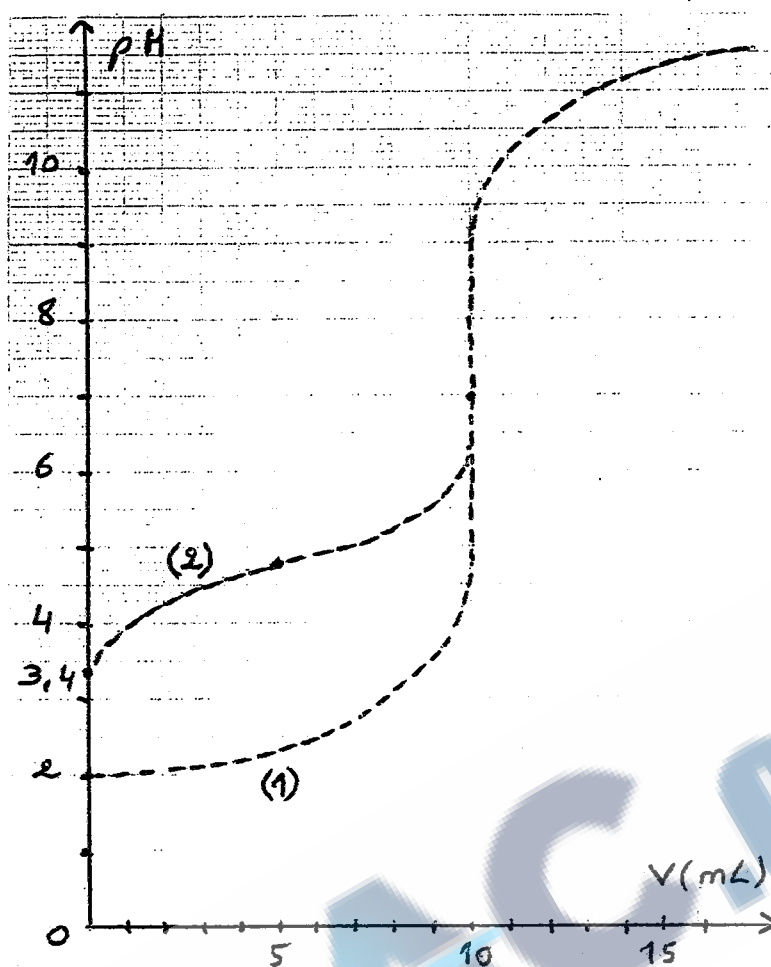
Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

On a tracé sur le document ci-contre les courbes représentant $\text{pH} = f(V)$ obtenues en mesurant le pH au cours de l'addition progressive d'un volume V d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- * d'une part à 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'un acide HA_1 (courbe n°1)
- * d'autre part à 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'un acide HA_2 (courbe n°2).

- 1) L'observation de ces deux courbes permet-elle de prévoir, sans calcul, la force relative des acides étudiés ? Justifier brièvement votre réponse.
- 2) A l'aide du graphique, déterminer les concentrations molaires respectives C_1 et C_2 initiales des deux solutions acides. Déterminer les molarités initiales des espèces chimiques présentes dans ces deux solutions acides. En déduire que l'un des acides est faible et que l'autre est fort. Calculer alors le pK_a de l'acide faible et comparer le résultat obtenu avec la valeur déduite de la courbe expérimentale.
- 3) Justifier le caractère acide, basique ou neutre de chacune des deux solutions obtenues à l'équivalence.
- 4) Les deux courbes sont pratiquement confondues au-delà de l'équivalence. Pourquoi ?
- 5) le tableau ci-dessous donne pour trois indicateurs colorés la zone de virage et, dans l'ordre, les teintes de H^+ puis Ind^- . Quel indicateur paraît le plus approprié à chaque dosage ? Justifier.
- 6) On mélange 5 mL de la solution de soude considérée ci-dessus et 10 mL de la solution de HA_2 considérée aussi ci-dessus. Au mélange obtenu, on ajoute 20 mL d'eau pure. Quelle sera approximativement la valeur du pH de la solution finalement préparée ? La réponse sera justifiée par une phrase rédigée sans aucun calcul.

Indicateur coloré	Zone de virage	Changement de teinte
Rouge de phénol	6,8 - 8,4	jaune → rouge
Phtaléine	8,1 - 10	incolore → rouge violacé
Jaune d'alizarine	10 - 12	jaune → lilas



Série n°5

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et ZribiExercice n°1 :

On dispose d'une solution (S_a) d'un acide AH de concentration molaire $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Le pH de cette solution vaut 2,4. Calculer la concentration molaire des espèces chimiques contenues dans la solution (S_a). Que peut-on déduire pour la force de cet acide ?

En déduire la valeur du pK_a du couple correspondant à cet acide.

- 2) A 10mL de la solution (S_a), on ajoute un volume V_b d'une solution de soude (S_b) à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution (S) obtenue a un pH sensiblement égal à 3,8.

a) Quel est le caractère particulier de la solution (S). Expliquer.

b) Déterminer le volume V_b de soude ajouté.

- 3) A la solution (S), on ajoute 2,5mL de la solution (S_b) de soude.

Le pH de la nouvelle solution (S') obtenue est 7,8.

Quelle est la signification de cette valeur du pH ? Justifier la réponse.

Exercice n°2 :

On donne : $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$.

On dissout une masse m de méthylamine CH_3NH_2 dans l'eau pure à 25°C pour obtenir 600 cm^3 d'une solution S de concentration C_1 .

A $V_1 = 50 \text{ cm}^3$ de la solution S on ajoute lentement une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, à l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH en fonction du volume V_2 de solution d'acide chlorhydrique versé. L'ensemble des résultats obtenus conduit à la représentation graphique de la figure ci-contre :

- 1) Ecrire l'équation de la réaction responsable des variations du pH.

- 2) A partir de la courbe, répondre aux questions suivantes :

a) La méthylamine est-elle une base faible ou forte ? Justifier.

b) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence E.

c) Préciser le pK_a du couple associé à la méthylamine.

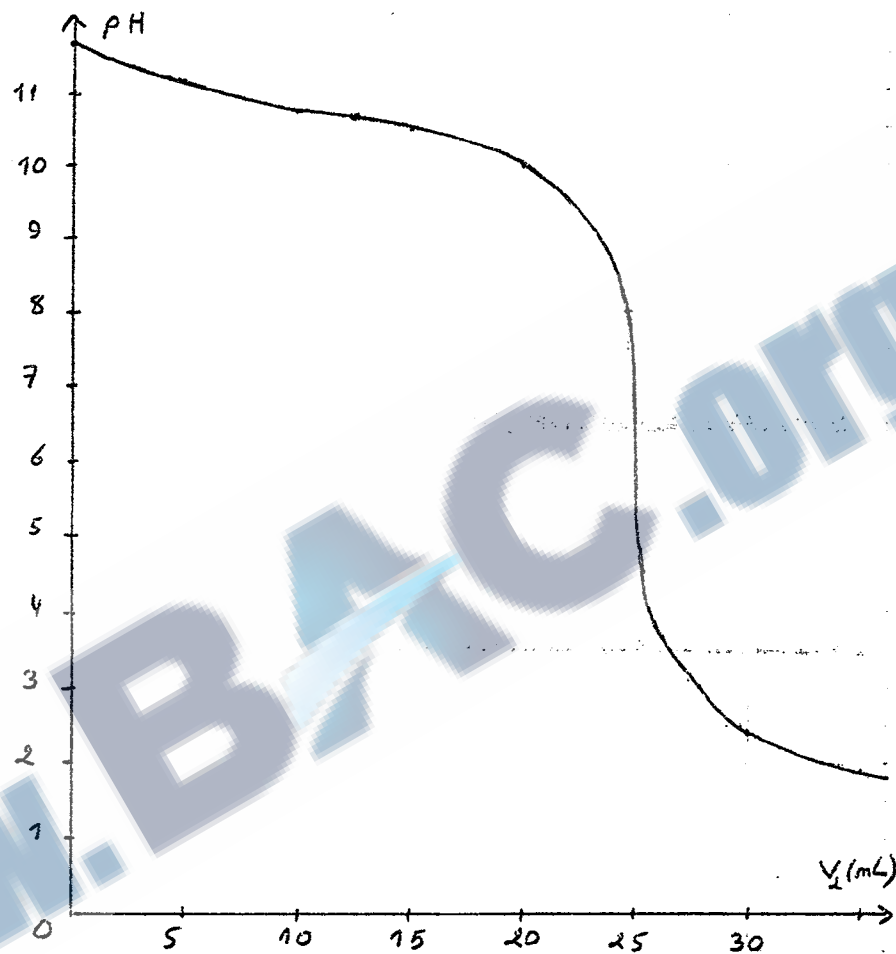
- 3) Quelle est la concentration C_1 de la solution S ?

En déduire la masse m dissoute dans 600 cm^3 .

- 4) Sachant que pour un acide faiblement ionisé de concentration C_a , son pH est donné par l'expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_a)$$

Retrouver la valeur du pH du mélange à l'équivalence.



Série n°6

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

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

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 acétique CH_3COOH ($\text{pK}_{a1} = 4,8$ et $C_1 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$) puis d'un même volume d'acide méthanoïque HCOOH ($\text{pK}_{a2} = 3,8$ et $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$).

Pour ces deux dosages, on utilise la même solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH , base forte de concentration $C_B = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.

Sur la figure 1 sont portées les deux courbes de dosage et où la courbe (1) correspond au dosage de CH_3COOH et 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 :

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

C étant la concentration de la base A^- et K_a la constante d'acidité de son acide conjugué AH .

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

a) Le premier élève a comparé les pH des deux solutions acides avant l'ajout de la base.

b) Le second s'est intéressé aux valeurs des pH à la demi-équivalence.

c) Le troisième a étudié les valeurs des pH à l'équivalence.

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

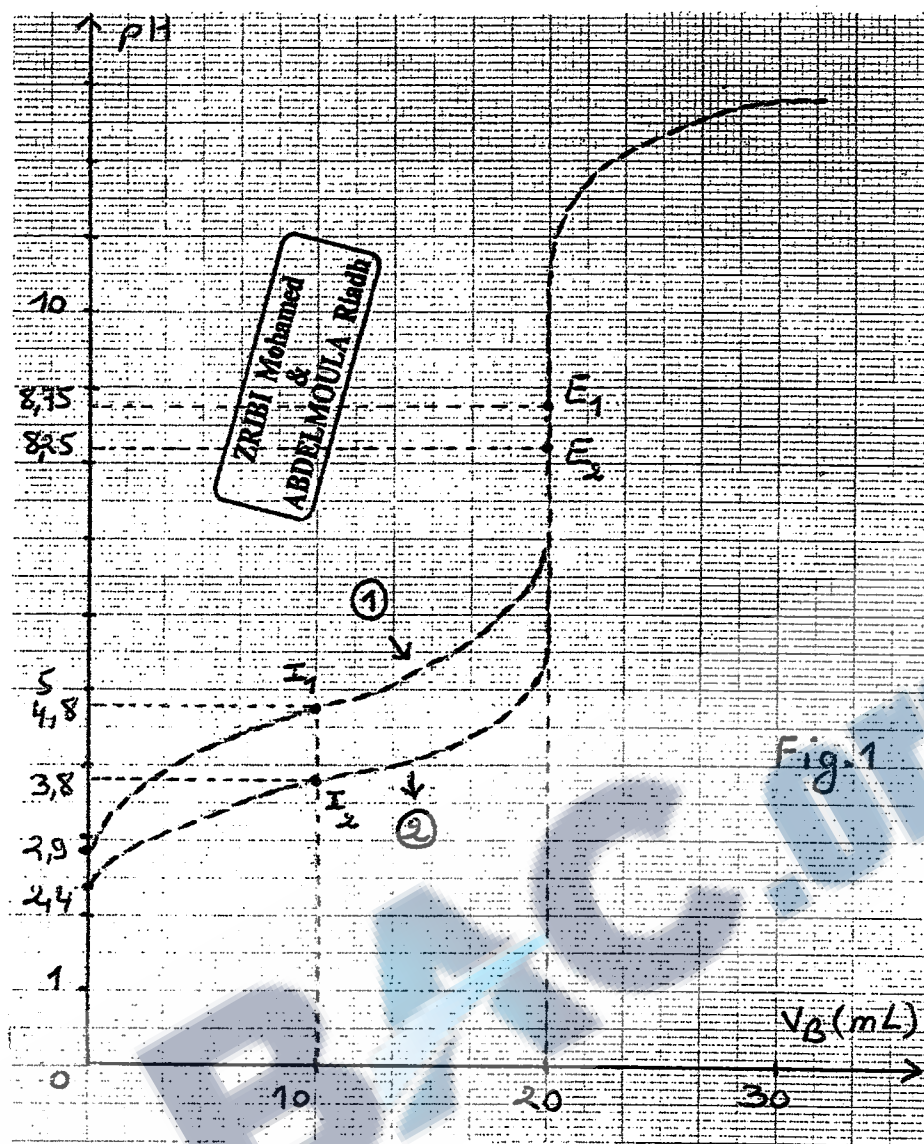
2) On prélève à l'aide d'une pipette un volume $V_A = 20\text{mL}$ de la solution aqueuse de l'acide acétique. On prépare une solution (S) en ajoutant dans un bécher un volume x d'eau pure à la prise d'essai V_A . On dose la solution (S) de volume total $V = (V_A + x)$, par la même base que précédemment.

On constate que la valeur du pH à l'équivalence diffère de 0,2 de la valeur obtenue au cours du dosage décrit à la question (1).

a) Indiquer si cette variation du pH est une diminution ou une augmentation.

Déterminer la valeur de x .

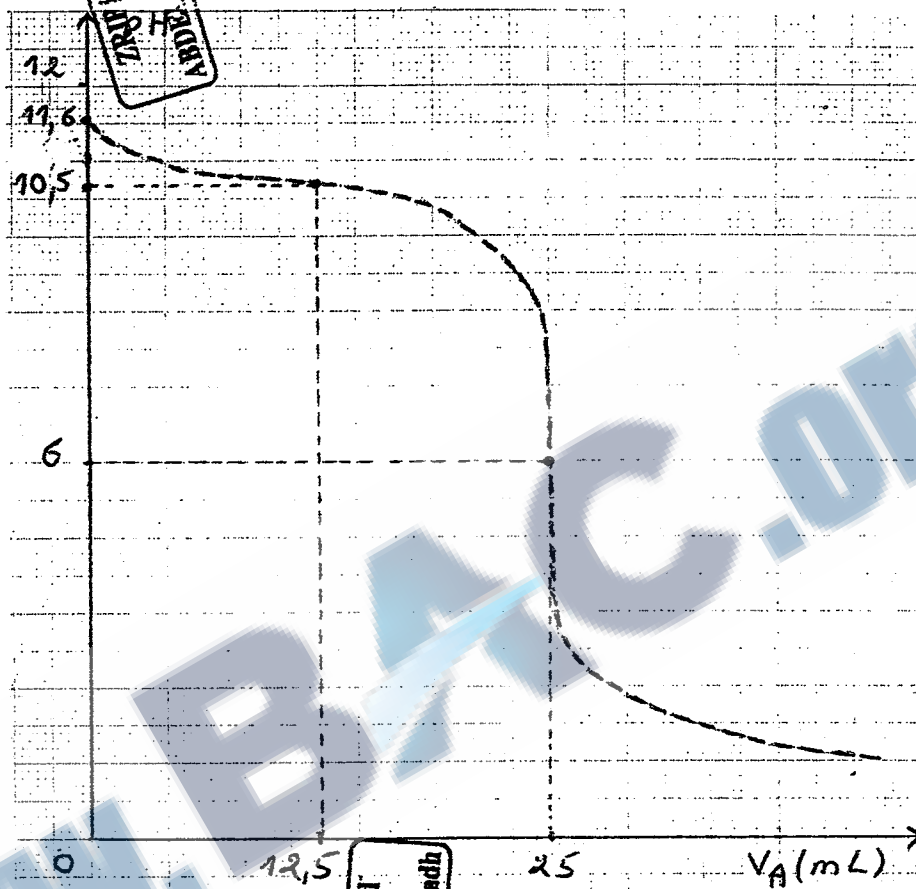
b) Calculer la valeur du pH de (S) avant l'ajout de la base forte.



Série n°7

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

On dissout une masse m de CH_3NH_2 dans l'eau à 25°C pour obtenir une solution aqueuse (S) de volume 500 mL. 50 mL de cette solution sont dosé par une solution aqueuse de HCl de concentration molaire $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
On obtient la courbe $\text{pH} = f(V_A)$.



- 1) Déterminer le pH de (S).
Donner alors le couple acide-base correspondant.
- 2) Quelle est la nature de la solution obtenue à l'équivalence.
Interpréter son caractère.
- 3) Calculer la concentration C_B de la solution (S).
- 4) En déduire la masse m .

On donne : $C = 12$ $H = 1$ $N = 14 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$.

Série n°8

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseProfs : Abdelmoula
et Zribi

Un détartrant, à base d'acide sulfamique, est vendu dans le commerce sous forme de petits cristaux blancs. On veut déterminer le pourcentage du détartrant en acide sulfamique par dosage pH-métrique.

Données : * L'acide sulfamique, de formule $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sera noté HA dans la suite.

* Masse molaire d'acide sulfamique en g.mol^{-1} : $M = 97,1$.

1^{ère} étape : On dissout 2,05g de ce détartrant dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution (S) de volume $V = 500\text{mL}$.

2^{ème} étape : On introduit un volume $V_a = 10\text{mL}$ de la solution (S) dans un bécher. On y ajoute un volume V' d'eau distillée pour assurer une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre.

3^{ème} étape : On effectue le dosage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$.

I) 1) HA est un acide fort. Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

2) Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

Montrer quelle pratiquement totale.

3) A partir des espèces chimiques présentes dans le bécher, justifier la valeur du pH = 7 à l'équivalence.

II) Un extrait des résultats du dosage donne les informations suivantes :

$V_b \text{ (mL)}$	0	10,4	15
pH	2,4	7,0	11,0

1) Tracer l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ pour $0 \leq V_b \leq 15\text{mL}$.

2) Déterminer la concentration C_a de la solution (S) en acide sulfamique.

3) Déduire le pourcentage massique de ce détartrant en acide sulfamique.

III) On prépare une solution (S') de détartrant en diluant 10 fois la solution (S).

1) Parmi les ensembles de verreries proposées, choisir en justifiant, celui qu'on doit utiliser pour réaliser la dilution la plus précise de la solution (S).

Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3
-Pipette jaugée de 10mL ; -Bécher de 100mL.	-Pipette jaugée de 10mL ; -Fiole jaugée de 100mL.	-Eprouvette graduée de 10mL ; -Fiole jugée de 200mL.

2) On réalise un autre suivi pH-métrique de la solution (S'), en répétant la deuxième étape du protocole expérimentale, décrit au début de l'exercice, et en utilisant une autre solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C'_b = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$. Donner, en justifiant, la valeur du pH correspondant au volume $V_b = 10,4\text{mL}$.

3) Déterminer la valeur du pH de la solution (S') avant l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium.

(31)

Révision

Réactions acide base

Profs : Abdelmoula
et Zribi

Un comprimé d'aspirine contient essentiellement de l'acide acétylsalicyclique de formule $C_9H_8O_4$ considéré comme acide faible: on pourra symboliser l'acide par HA.

- 1) On dissout le comprimé dans l'eau afin d'obtenir un volume $V = 500\text{mL}$ d'une solution S. On dose un volume $V' = 20\text{mL}$ de S par une solution de soude de concentration $C_B = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. On trace expérimentalement la courbe des variations du pH en fonction du volume V_B de soude ajouté progressivement.
 - a) Ecrire l'équation- bilan responsable des variations de pH.
 - b) Déterminer à partir de la courbe (I), en justifiant brièvement les réponses:
 - * une valeur du pK_a du couple acide-base.
 - * la concentration molaire de S.
 - c) En déduire la masse de l'acide acétylsalicyclique contenu dans le comprimé.
- 2) La courbe (II) représente : $\text{dpH}/\text{d}V_B$ en fonction de V_B ; montrer qu'on peut en déduire les volumes correspondants aux points d'équivalence et de demi-équivalence.
- 3) On peut déterminer le point d'équivalence en utilisant un indicateur coloré approprié, pourrait-on procéder de même pour le point de demi-équivalence? Justifier.
- 4) On dissout un comprimé d'aspirine dans l'eau pour obtenir une solution S' de $\text{pH} = 3,8$ à partir de laquelle on réalise quelques expériences dont les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

A : solution d'acide chlorhydrique de concentration $C' = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$.

B : solution de soude de concentration $C' = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$.

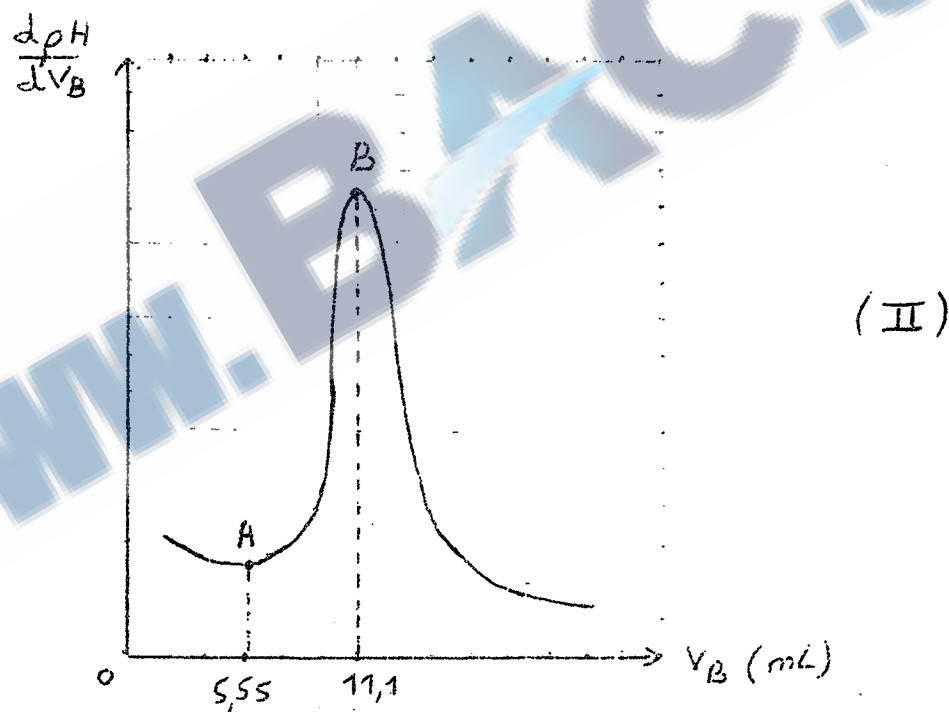
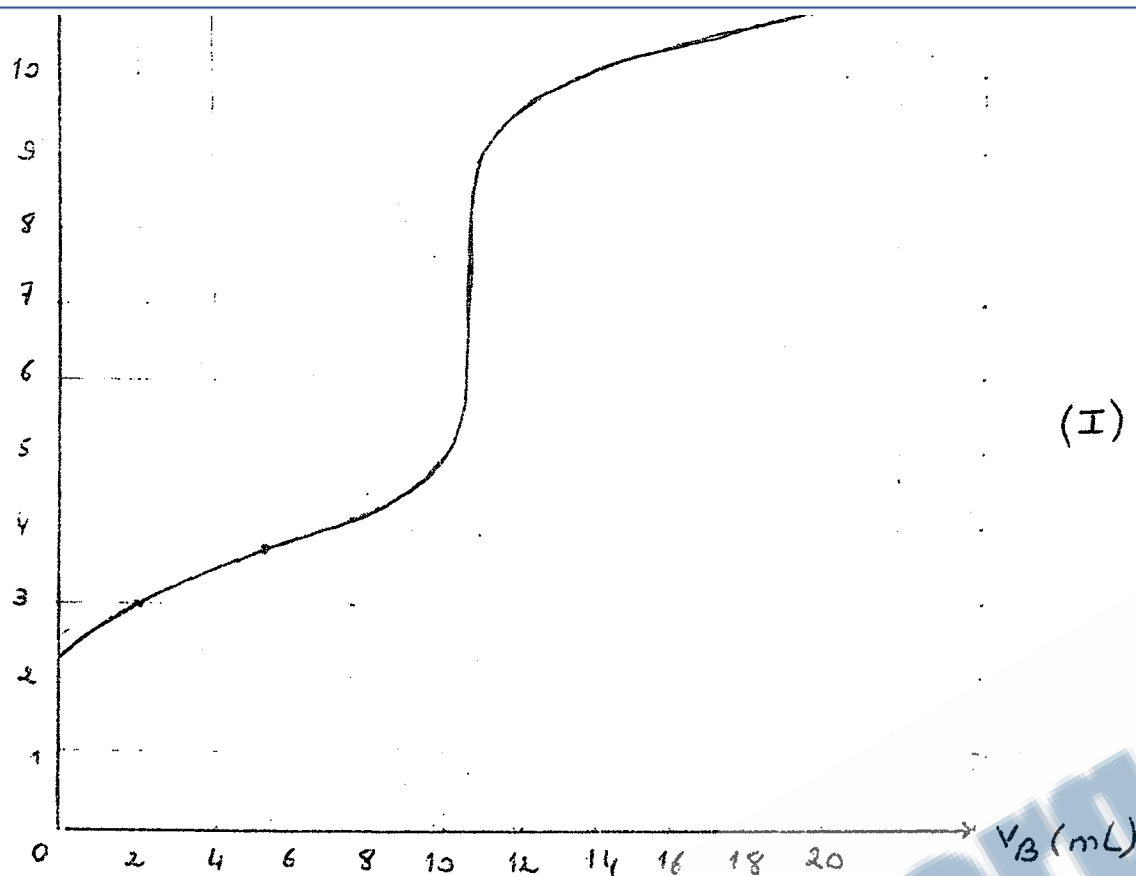
Expérience	Eau			Mélange		
		20 cm ³ de S' et 1 cm ³ de A	20 cm ³ de S' et 1 cm ³ de B	20 cm ³ de S' et 1 cm ³ d'eau	20 cm ³ d'eau et 1 cm ³ de A	20 cm ³ d'eau et 1 cm ³ de B
pH	6,9	3,7	3,9	3,8	2,3	11,7

Déduire les propriétés de S' mises en évidence par ces expériences.

$$C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$



(32)

Révision

Réactions acide base

Profs : Abdelmoula
et Zribi

- 1) On veut préparer $V_A = 100\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique S_A de concentration $C_A = 2.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique S_0 de concentration $C_0 = 0,4\text{mol.L}^{-1}$.
- Quel volume V_0 de S_0 faut-il prélever pour préparer la solution S_A .
 - On mélange 45mL de S_A et 5mL de S_0 , calculer le pH de la solution obtenue.
- 2) Afin de contrôler la concentration C_A de S_A , on dose 20mL de S_A avec une solution aqueuse de soude S_B NaOH de concentration $C_B = 2,5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{BE} = 16\text{mL}$ de S_B .
- Définir l'équivalence acido-basique ; et faire le schéma annoté du dispositif nécessaire à ce dosage.
 - Calculer la concentration exacte de la solution S_A .
 - Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
 - Quel est la valeur du pH du milieu réactionnel au point d'équivalence?
En se basant sur les ions présents dans la solution, justifier cette valeur.
 - La zone de virage de l'hélianthine est comprise entre $3,2 \leq \text{pH} \leq 4,4$.
Cet indicateur coloré convient-il pour ce dosage? Expliquer.
- 3) On souhaite déterminer le taux d'avancement final de la réaction de dosage Précédente ; Lorsqu'on a versé un volume $V_B = 10\text{mL}$ de S_B sachant que le pH de la solution est $\text{pH} = 2,3$.
- Calculer la quantité de matière d'ion hydroxyde OH^- et d'ion hydronium H_3O^+ initialement utilisées dans le mélange réactionnel.
 - * Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
* Calculer l'avancement maximal de la réaction en mol dans le mélange réactionnel.
* Calculer le taux d'avancement final et conclure.
- 4) a) Montrer que après l'équivalence la molarité de OH^- vérifie la relation :
- $$[\text{OH}^-]_{\text{rest}} = (C_B V_B - C_A V_A) / (V_A + V_B).$$
- b) Calculer le volume V_B qu'il faut ajouter pour avoir $\text{pH} = 11,7$.
- 5) Donner l'allure de la courbe de la variation du pH en fonction du volume V_B ajouté pour ce dosage en précisant quelques points particuliers de la courbe.

33

Révision

Réactions acide base

Profs : Abdelmoula
et Zribi

I) On considère deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de même concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (S_1) : solution d'acide éthanoïque CH_3COOH tel que le pK_a ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) = 4,8. (S_2) : solution d'hydroxyde de sodium NaOH .

On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ ml}$ de la solution (S_1) avec un volume $V_2 = 8 \text{ ml}$ de la solution (S_2) on obtient une solution (S) de $\text{pH} = 5,4$.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit dans ce mélange.

Déterminer la constante d'équilibre relative à cette équation. Conclure.

2) a) Dresser le tableau d'évolution du système.

b) Calculer la quantité de matière d'ions OH^- dans la solution (S). Dédurre l'avancement final de la réaction.

c) Calculer le taux d'avancement final. Ce résultat est-il prévisible?

3) Dans un litre de la solution (S_1), on dissout sans variation de volume une quantité d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le pH de la solution (S') obtenue prenne la valeur 4,8. Déterminer dans la solution (S') le rapport $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$. Comment nomme-t-on une telle solution ?

II) Afin de déterminer la teneur en acide éthanoïque d'une solution commerciale (S) de vinaigre, on dilue 100 fois cette solution commerciale, on obtient ainsi une solution (S_0) d'acide éthanoïque. On dose un volume $V_0 = 10 \text{ ml}$ de la solution (S_0) par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe donnant le pH du mélange en fonction du volume V_B de la solution de NaOH ajoutée.

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

b) Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution (S_0) puis déduire celle de la solution commerciale (S).

c) La teneur (en g.L^{-1}) en acide éthanoïque est donnée par la relation suivante $t_A = C_A \cdot M$ avec C_A et M sont respectivement : la concentration molaire et la masse molaire de l'acide éthanoïque. Calculer la teneur de ce vinaigre commercial. On donne $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

2) Justifier qualitativement le caractère de la solution obtenue à l'équivalence.

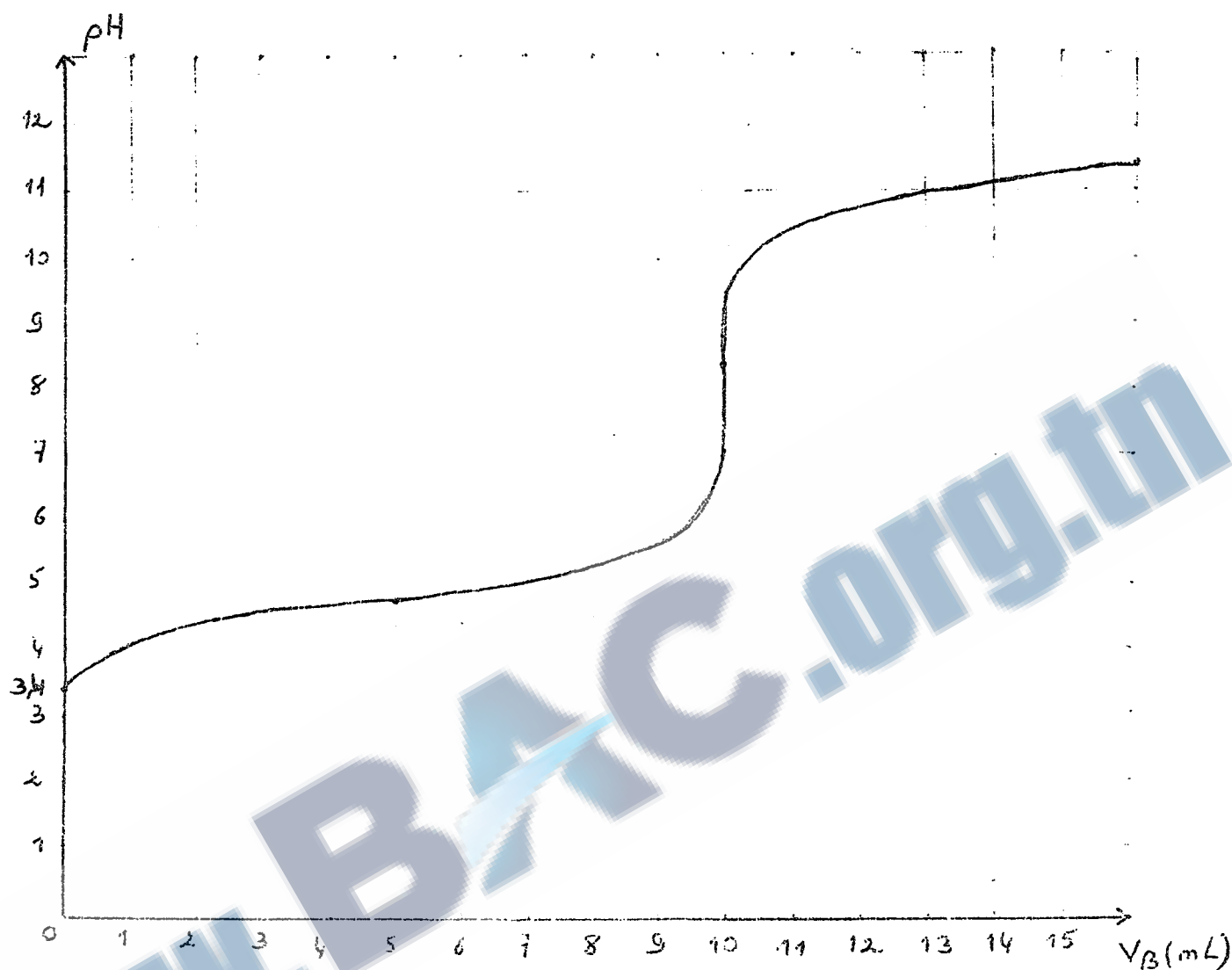
3) A partir des résultats expérimentaux retrouver la valeur du pK_a

4) Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du pH mètre dans le mélange réactionnel on ajoute une quantité modérée d'eau pure avant de commencer le dosage précédent. Préciser en le justifiant si à la suite de cette dilution chacune des valeurs suivantes reste inchangée subit une augmentation ou une diminution :

* Le volume V_B ajouté à l'équivalence.

* pH du mélange à la demi-équivalence.

* pH initial de la solution avant le dosage.



Série (1) : Variation du pH au cours de la réaction entre un acide et une base

1) Puisque $V_1 = V_2 \Rightarrow$

le même nombre de moles d'ions OH^- est versé à l'équivalence $\Rightarrow S_1$ et S_2 ont la même concentration initiale

car :

À l'équivalence

$$C_B V_B = C_1 V = C_2 V \quad (V = 10 \text{ cm}^3)$$

Ayant la même concentration initiale, l'acide le plus fort est celui qui libère plus d'ions H_3O^+ donc c'est l'acide qui lui correspond la solution ayant le pH le plus petit.

Or $\text{pH}_{S_2} < \text{pH}_{S_1} \Rightarrow$

$A_2\text{H}$ est plus fort que $A_1\text{H}$.

2) Pour un acide fort :

$$\text{pH} = -\log c.$$

Au cours d'une dilution 100 fois.

$$\text{pH}' = -\log c' = -\log \frac{c}{100}$$

$$\text{pH}' = -\log c + 2$$

$$\text{pH} = \text{pH}' + 2$$

Or $\text{pH}_{S_2}' = \text{pH}_{S_2} + 2 \Rightarrow$

$A_2\text{H}$ est un acide fort.

3) $\text{pH}_{S_2} = 3 = -\log C_2 \Rightarrow$

$$C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

À l'équivalence :

$$C_2 \cdot V = C_B V_2 \Rightarrow$$

$$C_B = \frac{10^{-3} \times 10}{1}$$

$$C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

4) $A_1\text{H}$ est l'acide faible

Éq. chimique		$A_1\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + A_1^-$		
État du sys.	Avanc. volum.	Concentration (mol.L ⁻¹)		
initial	0	C_1	$\searrow 10^{\frac{1}{2} \text{p}K_a}$	0
final	y_F	$C_1 - y_F$	$\searrow 10^{-\text{pH}}$	y_F

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [A_1^-] + [\text{OH}^-]$$

Or $\text{pH} < 6 \Rightarrow [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow$

$$[A_1^-] = y_F = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][A_1^-]}{[A_1\text{H}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

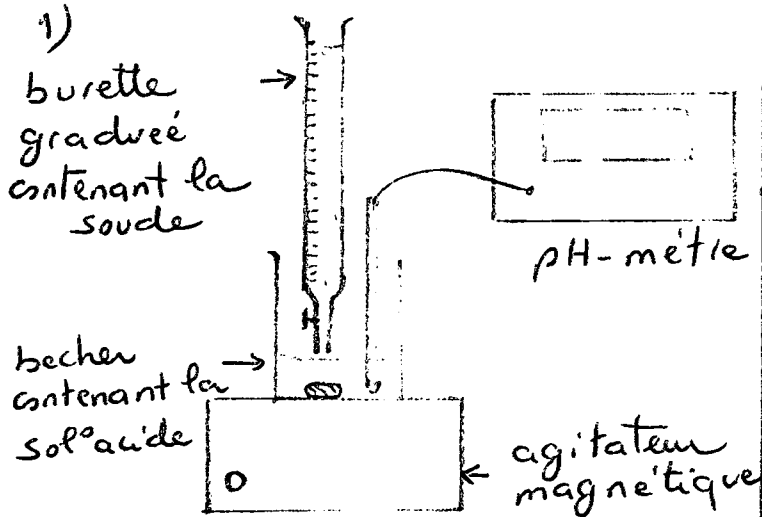
Or $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,9}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{1,59 \cdot 10^{-8}}{10^{-3} - 1,26 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,59 \cdot 10^{-8}}{8,74 \cdot 10^{-4}}$$

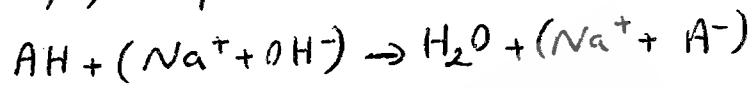
$$K_a = 1,82 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{p}K_a = 5 - \log 1,82$$

Série (2)

variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une baseGraphiquementA la demi-équivalence : $V_B = \frac{1}{2} V_A$

$$[AH] = [A^-] \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \Rightarrow$$

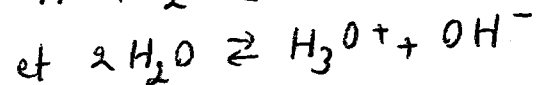
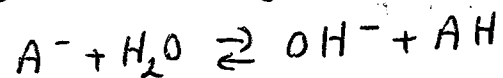
$$pH = pK_a = 4,8$$

4) a) ε_{90} de la réaction :

$$K = \frac{[A^-]}{[OH^-][AH]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_e}$$

$$K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2}$$

$$K = 1,58 \cdot 10^9$$

K est très grande \Rightarrow la réaction est pratiquement totale.b) \odot A l'équivalence, on obtient une solution de $(Na^+ + A^-)$:- Na^+ : acide inerte.- A^- : base faible \Rightarrow  $\Rightarrow [OH^-] > [H_3O^+]$ d'où la sol° a un caractère basique ($pH_E > 7$). \odot A l'équivalence, on a une sol° de base faiblement dissociée \Rightarrow

$$pH_E = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log \frac{C_A V_A}{V_A + V_{B,E}})$$

$$pH_E = \frac{1}{2} (4,8 + \log \frac{9,2}{3})$$

$$pH_E = 8,8$$

$$4) a) V_{B,E} = 10 \text{ cm}^3 ; pH_E = 8,8$$

b) $pH_E > 7 \Rightarrow AH$ est un acide faible et $NaOH$ est une base forte3) a) A l'équivalence acido-basique, le nombre de moles d'ions H_3O^+ susceptible d'être libérés par ionisation totale de l'acide est égal au nombre de moles d'ions OH^- versés.

$$C_A V_A = C_B V_{B,E} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{B,E}}{V_A}$$

$$C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$b) \Sigma_f = \frac{10^{-pH}}{C_A} = \frac{10^{-2,9}}{10^{-1}} = 10^{-1,9}$$

$$\Sigma_f = 1,26 \cdot 10^{-2} < 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow$$

 $\Sigma_f \ll 1 \Rightarrow AH$ est un acide faiblement ionisé

$$c) pH_i = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A) \Rightarrow$$

$$pK_a = 2pH_i + \log C_A$$

$$pK_a = 4,8$$

5) a) d) $pH_i \uparrow$ car :

$$pH_i = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A)$$

La dilution fait diminuer C_A
et pK_a reste constant.

b) $pH_{1/2} = pK_a$: reste constant
car pK_a ne varie qu'avec la
température.

8) $V_{BE} = 10 \text{ cm}^3$ car la
dilution ne change pas le
nombre de moles d'acide
initial ($C_A V_A$ reste constant).

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

$$\text{avec } C = \frac{C_A V_A}{V_T}$$

La dilution augmente $V_T \Rightarrow$

$C \downarrow \Rightarrow pH_E$ diminue

$$b) pH_E = 8,8 - 0,15 = 8,65$$

$$\log C = 2pH_E - pK_e - pK_a$$

$$\log C = -1,5 \Rightarrow$$

$$C = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Or } C = \frac{C_A V_A}{V_T} \Rightarrow V_T = \frac{C_A V_A}{C}$$

$$V_T = 64,5 \text{ cm}^3$$

$$\text{avec } V_T = V_A + V_{BE} + V_e$$

$$\Rightarrow V_e = 34,5 \text{ cm}^3$$

Y l'indicateur qui convient le
mieux est le phénolphtaléine

car sa zone de virage contient
 pH_E .

$$8,2 < pH_E = 8,8 < 10$$

Série (3)

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une base

L. N°d Al

?

D.C N°3

www.BAC.org.tn

Série (4)

Variation
entredu pH au cours de la réaction
un acide et une base

1) *) La courbe (1) permet de prévoir que HA_1 est un acide fort puisqu'elle présente un seul point d'inflexion dont le $pH = 7$.

*) La courbe (2) permet de prévoir que HA_2 est un acide faible puisqu'elle présente 2 pts d'inflexions dont l'un lui correspond un $pH > 7$.

2) -) Dosage de HA_1 :

À l'équivalence : $C_1 V_1 = C_B V_{BE}$

$$\Rightarrow C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

-) Dosage de HA_2 :

À l'équivalence : $C_2 V_2 = C_B V_{BE}$

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

*) Ds la sol^o d'acide HA_1 :

$$pH_i = 2 \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HA_1] = C_1 - y_F$$

$$[A_1^-] = y_F = [H_3O^+] \text{ car}$$

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \text{ donc}$$

$$[A_1^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HA_1] = 0$$

*) Ds la sol^o d'acide HA_2 :

$$pH_i = 3,4 \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[A_2^-] = y_F = [H_3O^+] \text{ car}$$

$$[OH^-] \ll [H_3O^+]$$

$$[A_2^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[A_2H] = C_2 - y_F = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4}$$

$$[A_2H] = 0,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

-) $[H_3O^+]_1 = C_1 \Rightarrow$ l'ionisation de A_1H ds l'eau est totale \Rightarrow A_1H est un acide fort.

-) $[H_3O^+]_2 < C_2 \Rightarrow$ l'ionisation de A_2H ds l'eau est partielle \Rightarrow A_2H est un acide faible.

*) Pour l'acide A_2H :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]} = \frac{16 \cdot 10^{-8}}{0,96 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_a = 1,67 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4,78$$

D'après la courbe (2) :

À la demi-équivalence : $V = 5 \text{ cm}^3$

$$\text{on a : } pH = pK_a = 4,8$$

3) sol° HA₁ à l'équivalence :

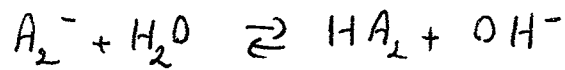
pH = 7 en effet :

Puisque HA₁ est un acide fort alors A₁⁻ est une base inerte donc la sol° (Na⁺ + A₁⁻) a un caractère neutre.

sol° HA₂ à l'équivalence :

pH > 7 en effet :

Puisque HA₂ est un acide faible alors A₂⁻ est une base faible ⇒



donc [OH⁻] > [H₃O⁺] donc la sol° (Na⁺ + A₂⁻) a un caractère basique.

4) A l'équivalence, tout l'acide initialement introduit ds chaque sol° a réagi donc après l'équivalence, la soude versé reste en tte qté. Pour le m volume de soude versé, on a le m pH ds les 2 solutions.

5) Dosage de HA₁ :

pH_E = 7 ⇒ l'indicateur qui convient le mieux est le rouge de phénol car 6,8 < pH_E < 8,4

Dosage de HA₂ :

pH_E = 8 ⇒ l'indicateur qui convient le mieux est le phénol de phtaléine car 8,1 < pH_E < 10

6) V = 10 mL.

V_B = 5 mL = $\frac{1}{2}$ V_{BE} : c'est la demi-équivalence, on a alors une sol° tampon dont le pH est insensible à une dilution modérée

⇒ l'ajout de 20 mL d'eau ne change pas le pH

et on a : pH = pK_a = 4,8

Série (5)

Variation du pH au cours de la réaction entre un acide et une base

Exercice n°1 :

1) $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,4$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4} = \underline{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

$[\text{OH}^-] = \underline{2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}}$

$[\text{A}^-] = y_F = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ car}$

$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

$[\text{A}^-] = \underline{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

$[\text{AH}] = C_a - y_F = 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-3}$

$[\text{AH}] = \underline{0,96 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] < C_a \Rightarrow$ l'ionisation de AH ds l'eau est partielle \Rightarrow AH est un acide faible.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{16 \cdot 10^{-6}}{0,96 \cdot 10^{-1}}$$

$$1/K_a = 1,67 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \underline{\text{p}K_a = 3,78}$$

2) a) $\text{pH}_s = \text{p}K_a$ alors on a une sol^o tampon dont le pH varie peu lors de l'addition d'une q^{te} modérée d'acide ou de base et insensible à une faible dilution.

b) $V_b = \frac{1}{2} V_{bE}$

Or à l'équivalence :

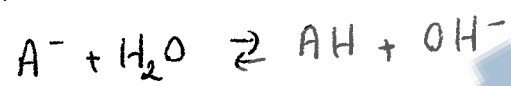
$$C_a V_a = C_b V_{bE} \Rightarrow V_{bE} = \frac{0,1 \times 10}{0,2}$$

3) Le volume de soude versé ds S' est $V_b = 5 \text{ mL} = V_{bE}$: c'est l'équivalence

$\text{pH}_E = 7,8 > 7 \Rightarrow$ la sol^o (S') a un caractère basique car :

Na^+ : acide inerte

A^- : base faible \Rightarrow



$$\Rightarrow [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Exercice n°2 :1) Éq^o de la réaction :

2) a) La courbe présente 2 pts d'inflexions et $\text{pH}_E < 7 \Rightarrow$

CH_3NH_2 est une base faible.

b) Méthode des tangentes :

$$\underline{\text{pH}_E = 6}, \quad \underline{V_{2E} = 25 \text{ mL}}$$

c) A la demi-équivalence :

$$V_2 = 12,5 \text{ mL}, \text{ on a } \text{pH} = \text{p}K_a = 10,8$$

3) A l'équivalence :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2E} \Rightarrow C_1 = \frac{10^{-1} \times 25}{50}$$

$$\underline{C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$C_1 = \frac{m}{\pi \cdot V_s} \Rightarrow m = C_1 \pi \cdot V_s$$

$$m = 5 \cdot 10^{-2} \times 0,6 \times 31 : \underline{m = 0,93 \text{ g}}$$

$$4) \text{pH}_E = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

$$\text{avec } C_a = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_{2E}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 50}{75} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (10,8 - \lg 3,3 \cdot 10^{-2}) = 6,11$$

Série (6)

Variation du pH au cours de la réaction entre un acide et une base

1) a) Pour le premier élève :

Avant l'ajout de la base :

$$C_1 = C_2$$

$$pH_1 = 2,9 \quad ; \quad pH_2 = 2,4$$

Ayant la même concentration initiale l'acide le plus fort est celui qui libère plus d'ion H_3O^+ donc c'est l'acide qui lui correspond le sol° ayant le pH le plus petit.

$$pH_2 < pH_1 \Rightarrow$$

HCO_2H est plus fort que CH_3CO_2H

b) Pour le second élève :

A la demi équivalence, on

$$a) \quad pH = pK_a \quad (V_B = 10 \text{ mL} = \frac{1}{2} V_{B_E})$$

$$\text{Pour } HCO_2H : pK_{a_2} = 3,8$$

$$\text{Pour } CH_3CO_2H : pK_{a_1} = 4,8$$

$$pK_{a_1} > pK_{a_2} \Rightarrow K_{a_2} > K_{a_1} \Rightarrow$$

HCO_2H est plus fort que CH_3CO_2H .

c) Pour le troisième élève :

A l'équivalence :

$$pH_{E_1} = 8,75 \quad ; \quad pH_{E_2} = 8,25$$

sol° de caractère basique.

Ayant la même concentration initiale,

$$\left(C = \frac{C_1 V_A}{V_A + V_{B_E}} = \frac{C_2 V_A}{V_A + V_{B_E}} \right)$$

qui lui correspond le pH le plus élevé.

$$pH_{E_1} > pH_{E_2} \Rightarrow CH_3CO_2^- \text{ est plus forte que } HCO_2^- \text{ d'où :}$$

HCO_2H est plus fort que CH_3CO_2H .

2) a) Après dilution, à l'équivalence :

$$pH' = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2} + \log C')$$

$$\text{avec } C' = \frac{C_1 V_A}{V_A + V_{B_E} + x}$$

$$V_{B_E} = 20 \text{ mL}$$

Puisque V_T a augmenté alors $C' < C$

$\Rightarrow pH' < pH$ d'où il s'agit d'une diminution.

$$pH' = 8,75 - 0,2 = 8,55$$

$$\log C' = 2 \times 8,55 - 4,8 - 14 = -1,7 \Rightarrow$$

$$C' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$x = \frac{C_1 V_A}{C'} - (V_A + V_{B_E})$$

$$x = \frac{10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} - 4 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-2} L$$

$$\underline{x = 60 \text{ mL}}$$

$$b) \quad pH_3 = \frac{1}{2} (pK_{a_1} - \log C'_1)$$

$$\text{avec : } C'_1 V'_A = C_1 V_A \Rightarrow$$

$$C'_1 = \frac{10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

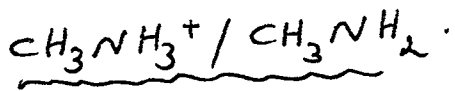
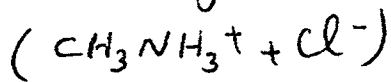
$$pH_3 = \frac{1}{2} (4,8 + 2 - \log 2,5)$$

Série (7)

Variation du pH au cours de la réaction
entre un acide et une base

1) $pH_3 = 11,6$

Le couple acide/base est :

2) $pH_E = 6 < 7 \Rightarrow$ la sol^o
à l'équivalence a un caractère
acideEn effet : à l'équivalence on
obtient une sol^o de chlorure
de méthylammonium Cl^- : base inerte. $CH_3NH_3^+$: acide faible \Rightarrow  $\Rightarrow [OH^-] < [H_3O^+]$ d'où le
caractère acide de la sol^o à
l'équivalence.

3) A l'équivalence :

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

$$C_B = \frac{10^{-1} \times 25 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}}$$

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

4) $C_B = \frac{m}{M \cdot V}$

avec $V = 0,5 L \Rightarrow$

$m = C_B \cdot M \cdot V$

 M : masse molaire.

$M = 12 + 5 + 14 = 31 \text{ g}.$

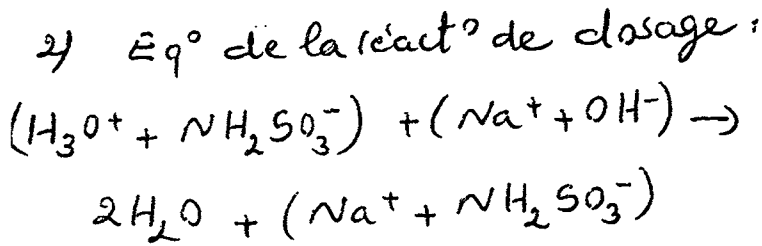
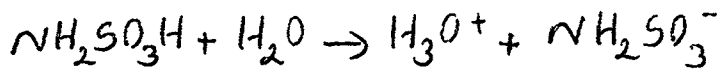
$m = 5 \cdot 10^{-2} \times 31 \times 0,5$

$m = 0,775 \text{ g}.$

Série (8)

Variation du pH au cours de la réaction entre un acide et une base

I) 1) HA est un acide fort \Rightarrow son ionisation ds l'eau est totale.



$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \text{ très grande}$$

\Rightarrow la réact° est pratiquement totale.

3) $\text{pH}_E = 7$ en effet :

Na^+ : acide inerte.

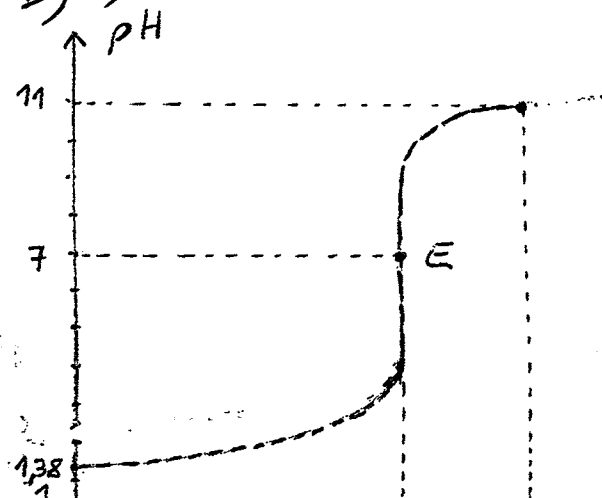
NH_2SO_3^- : base inerte.

donc à l'équivalence les ions H_3O^+ et OH^- présents sont ceux provenant de l'ionisation de l'eau



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{sol}^\circ \text{ neutre.}$$

II) 1)



2) A l'équivalence :

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{4 \cdot 10^{-2} \times 10,1}{10}$$

$$C_A = 4,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$3) C_A = \frac{m_A}{\pi \cdot V_A} \Rightarrow m_A = C_A \cdot \pi \cdot V_A$$

$$m_A = 4,16 \cdot 10^{-2} \times 97,1 \times 10^{-2}$$

$$m_A = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$4,04 \cdot 10^{-2} \text{ g} \xrightarrow{\text{dans}} 10 \text{ mL}$$

$$m'_A \text{ g} \xrightarrow{\text{dans}} 500 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow m'_A = 2,02 \text{ g}$$

$$\% (\text{massique}) = \frac{2,02}{2,05} \times 100$$

$$\% = 98,5$$

III) 1) Pour réaliser la dilution la plus précise de la sol° (s), on utilise l'ensemble (2) car la pipette jargée de 10 mL est plus précise que l'éprouvette graduée de 10 mL et la fiole jargée de 100 mL est plus précise qu'un bécher de 100 mL.

$$2) C'_B = \frac{C_B}{10} \text{ et } C'_A = \frac{C_A}{10} \text{ (dilut}^\circ \text{ 10 fois)}$$

\Rightarrow le volume de soude versé à l'équivalence reste inchangé

$$\Rightarrow V_B = 10,4 \text{ mL} = V_{BE} \Rightarrow$$

$$\text{pH}_E = 7 \text{ (sol}^\circ \text{ neutre)}$$

$$3) c_a = \frac{c_a}{10} = 4,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH_{s'} = -\log c_A \text{ (acide fort)}$$

$$pH_{s'} = 3 - \log 4,16$$

$$\underline{pH_{s'} = 2,38}$$

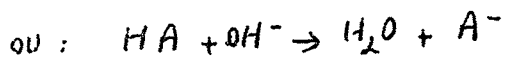
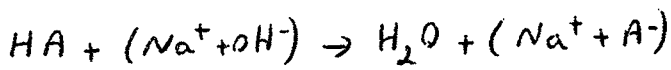
www.BAC.org.tn

Révision

Réactions acide - base

(31)

1) a) Éq°. bilan.

b) *) A la demi-équivalence : $V_B = \frac{1}{2} V_{BE}$

$$\text{On a } [HA] = [A^-] \Rightarrow K_a = [H_3O^+] \Rightarrow$$

$$pH = pK_a : \underline{pK_a = 3,8}$$

*) A l'équivalence:

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \text{ avec } V_{BE} = 11 \text{ cm}^3$$

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{10^{-2} \times 11}{20}$$

$$\underline{C_A = 0,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

$$g \ C_A = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \text{ avec } V = 0,5 L$$

$$\text{et } M = 108 + 8 + 64 = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = C_A M \cdot V = 0,55 \cdot 10^{-2} \times 90$$

$$\underline{m = 0,495 \text{ g}}$$

2) *) A la demi-équivalence, la variation du pH est minimale \Rightarrow $\frac{d pH}{d V_B}$ passe par un minimum qui

correspond au pt A d'où :

$$\underline{V_{BA} = 5,55 \text{ cm}^3}$$

*) A l'équivalence, la variation du pH est maximale (saut brusque et

important) $\Rightarrow \frac{d pH}{d V_B}$ passe par un

maximum qui correspond au pt B

$$\text{d'où } \underline{V_{BB} = 11,1 \text{ cm}^3}$$

3) Non, on ne peut pas utiliser un indicateur coloré pour déterminer le point de demi-équivalence car au voisinage de ce point la variation du pH est très faible.

4) -) L'addition d'une faible quantité de A ds S' fait diminuer légèrement son pH.

-) L'addition d'une faible quantité de B ds S' fait augmenter légèrement son pH.

-) Le pH de S' est insensible à une faible dilution

S' est une solution tampon

Revision :

Réactions acide - base.

(32)

$$1) a) n = C_A V_A = C_0 V_0 \Rightarrow$$

$$V_0 = \frac{C_A V_A}{C_0} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-3} L$$

$$\Rightarrow \underline{V_0 = 5 mL}$$

$$b) S_A \begin{cases} V_A = 45 mL \\ C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases} +$$

$$S_0 \begin{cases} V_0 = 5 mL \\ C_0 = 0,4 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$$

$$n_{H_3O^+} = C_A V_A + C_0 V_0$$

$$n_{H_3O^+} = 2 \cdot 10^{-2} \times 45 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-3}$$

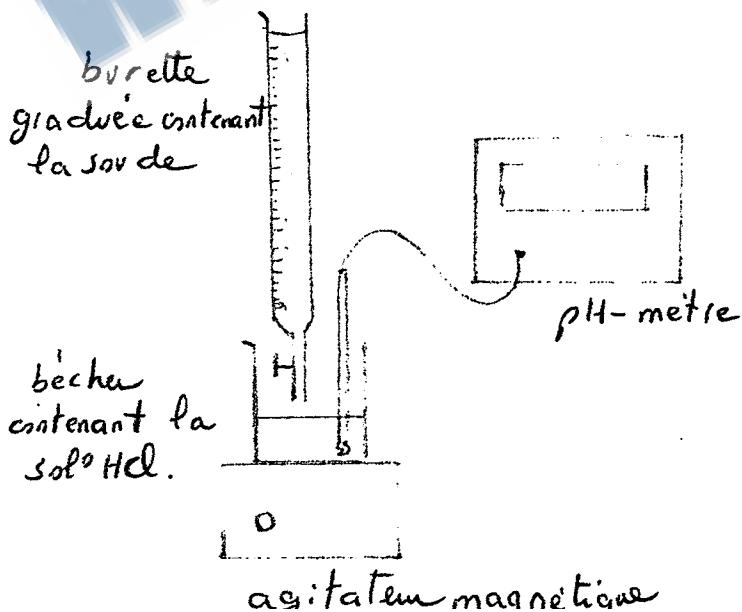
$$n_{H_3O^+} = 0,9 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3} = \underline{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log(5,8 \cdot 10^{-2})$$

$$\underline{pH = 1,24}$$

2) a) A l'équivalence acido-basique le nombre de moles d'ions H_3O^+ susceptible d'être libéré par l'acide par ionisation totale est égal au n_{H_2} de moles d'ions OH^- versé.

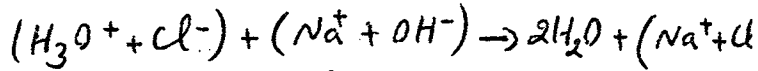


b) A l'équivalence :

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 16}{20} : \underline{C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

c) ϵ_{90} de la réaction :



d) A l'équivalence :

$$\underline{pH_E = 7}$$

La sol° à l'équivalence est formée par :

* Na^+ = acide inerte

* Cl^- = base inerte

$\Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-]$ (provenant de l'eau,

\Rightarrow la sol° est neutre.

e) La zone de virage de l'hélianthine ne contient pas pH_E donc cet indicateur ne convient pas pour ce dosage.

$$3) a) n_{OH^-} = C_B V_B = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 10^{-2}$$

$$n_2 = n_{OH^-} = \underline{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$n_{H_3O^+} = C_A V_A = 2 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2}$$

$$n_1 = n_{H_3O^+} = \underline{4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

b) *

Éq. chimique		$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$		
Etat du sys.	Av. (mol)	qte' de matière (mol)		
initial	0	n_1	n_2	0
final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	$2x_f$

$$*) x_{\max} = n_2 \quad \text{car } n_2 < n_1$$

$$*) z_0 = \underline{x_f}$$

$$pH = 2,3$$

$$[OH^-] = 10^{-11,7} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$n_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-12} \times 3 \cdot 10^{-2}$$

$$n_{OH^-} = 6 \cdot 10^{-14} \text{ mol.}$$

$$\text{or } n_{OH^-} = n_2 - x_f \Rightarrow x_f = n_2 - n_{OH^-}$$

$$x_f \approx n_2$$

$$\text{d'où } \underline{x_f = 1.}$$

la réaction est pratiquement totale.

4) a)

$$n_{OH^-}(\text{excès}) = n_{OH^-}(\text{vené}) - n_{OH^-}(\text{réag.})$$

$$n_{OH^-} = C_B V_B - C_A V_A \Rightarrow$$

$$[OH^-]_{\text{rest}} = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$b) \text{ } pH = 11,7 \Rightarrow$$

$$[OH^-] = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$(V_A + V_B)[OH^-] = C_B V_B - C_A V_A \Rightarrow$$

$$V_B (C_B - [OH^-]) = V_A (C_A + [OH^-])$$

$$V_B = \frac{C_A + [OH^-]}{C_B - [OH^-]} V_A$$

$$V_B = \frac{2 \cdot 10^{-2} + 0,5 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-2}} \times 20$$

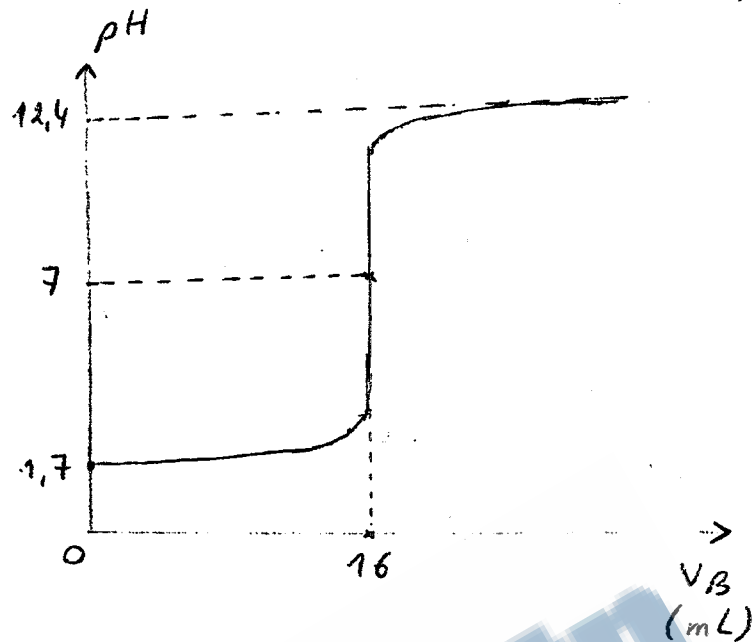
$$\underline{V_B = 25 \text{ mL}}$$

$$c) \text{ } pH_i = -\log C_A$$

$$pH_i = 1,7.$$

$$pH_{\text{lim}} = 12,4$$

$$pH_E = 7.$$

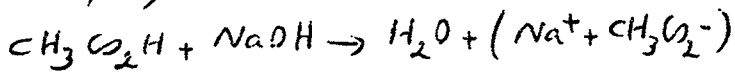


Révis. 07

Réactions acide - base

(33)

I) 1)



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_e}$$

$$K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} : K = 1,58 \cdot 10^9$$

K est très grande \Rightarrow la réaction est pratiquement totale.

2) a)

Eq. chimique	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$				
Etat du sys. (mol)	Avanc.	Quantité de mat. (en mol)			
initial	0	n_1	n_2	∞	0
final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	excès	x_f

$$n_1 = C V_1 = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_2 = C V_2 = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

b) (5) : $\text{pH} = 5,4$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,4} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-8,6}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V_1 + V_2}$$

$$\Rightarrow n_{\text{OH}^-} = 45 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^-} = n_2 - x_f \Rightarrow x_f = n_2 - n_{\text{OH}^-}$$

$$x_f \approx n_2 \Rightarrow x_f = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\gamma \quad Z_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \text{ avec } x_{\text{max}} = n_2 = x_f$$

$$\Rightarrow Z_f = 1$$

Ce résultat est prévisible car la réaction est pratiquement totale.

3) $\text{pH} = 4,8 = \text{p}K_a$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

$$\text{or } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1 : \text{sol}^\circ \text{ tampon}$$

II) 1) a) A l'équivalence acido-basique le nombre de moles d'ions H_3O^+ susceptible d'être libéré par ionisation totale de l'acide est égal au nombre de moles d'ions OH^- versé.

b) A l'équivalence:

$$C_0 V_0 = C_2 V_{2E} \text{ avec } V_{2E} = 10 \text{ mL}$$

$$C_0 = \frac{C_2 V_{2E}}{V_0} = \frac{10^{-2} \times 10}{10}$$

$$C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_0 = \frac{C}{100} \Rightarrow C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\gamma \quad t_A = C_A \cdot \eta \text{ avec } C_A = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

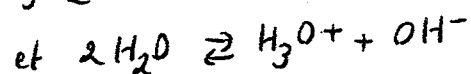
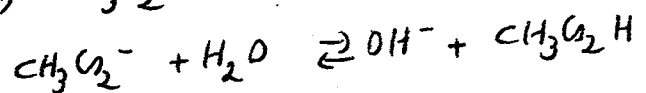
$$\text{et } \eta = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$t_A = 60 \text{ g.l}^{-1}$$

2) A l'équivalence on obtient une sol^o d'éthanoate de sodium.

*) Na^+ = acide inerte

*) CH_3CO_2^- est une base faible \Rightarrow



$$\text{donc } [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} > 7$$

d'où à l'équivalence, la sol^o a un caractère basique.

3) A la demi-équivalence:

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$$

$$pK_a = 4,8$$

4) *) V_{BE} reste inchangé car la dilution ne fait pas varier le nombre de moles d'acide initial.

*) le pH à la demi-équivalence reste le même car $pH = pK_a$ et le pK_a ne varie qu'avec la T.

$$*) pH_i = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$$

la dilution fait diminuer $C \Rightarrow$

$$pH_i \uparrow$$

www.BAC.org.tn