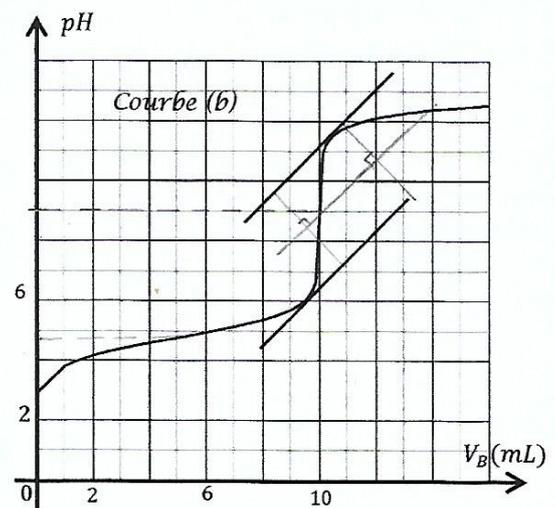
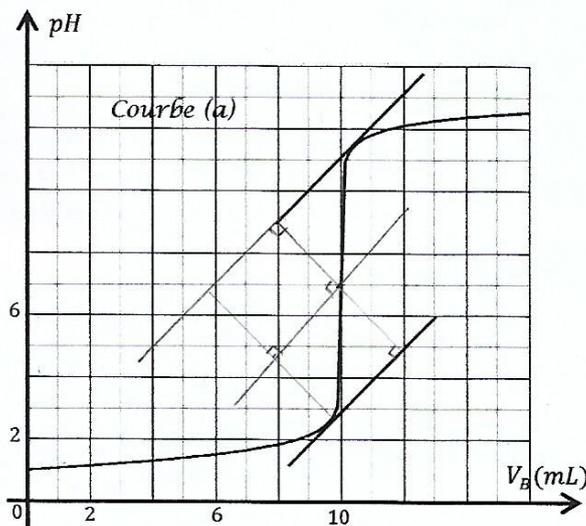




Ex 01

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 $\text{pH} = f(V_B)$ suivantes :



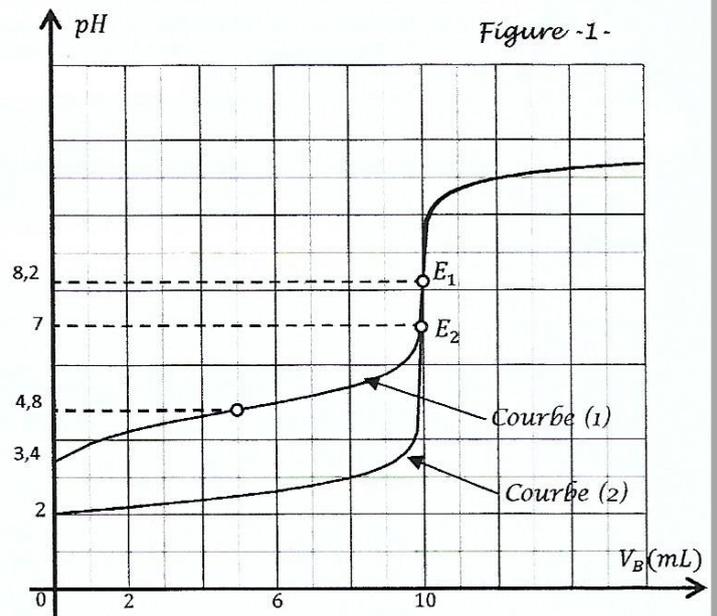
- A partir de l'observation des deux courbes et sans faire de calcul, identifier celle qui correspond au dosage de la solution de l'acide A_1H .
 - Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E_1 . Justifier la nature du mélange à l'équivalence.
 - Déterminer par deux méthodes différentes 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 $\text{p}K_a$ 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 (Bac)

Toutes les solutions sont prises à 25°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 éthanóique 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 $C_B = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. 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.

- 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 .
- Montrer que l'acide éthanóique est un acide faible.
- a) Écrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation de l'acide éthanóique dans l'eau.
b) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système correspondant à la réaction précédente, on néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de l'acide.
c) Établir en fonction de C_A et $[\text{H}_2\text{O}^+]$, 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.



Ex 03 (Bac)

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 et N de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.

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

- Préciser la valeur de pH_0 et en déduire que l'acide éthanóique est un acide faible.
- 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 $\text{p}K_a$ du couple Acide/Base correspondant à l'acide éthanóique.
- a) Écrire 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 combiné 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 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 relation :

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a - \log C_A).$$

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 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.

Ex 04 (Bac)

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 B_1H^+/B_1 , le $\text{p}K_a = 9,2$

2. On réalise le dosage d'un volume $V_B = 10\text{mL}$ de 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 chacune des dosages, on utilise une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration C_A . Sur la figure 1 sont portées les deux courbes (1) et (2) des dosages utilisés.

a) Attribuer à chaque courbe de dosage la base correspondante. Justifier.

b) Montrer que $C_1 = C_2$

3. On s'intéresse au dosage de la solution 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

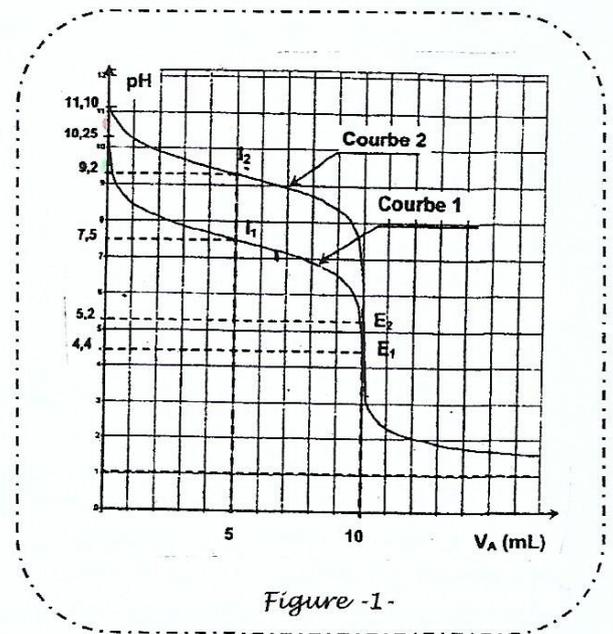


Figure -1-

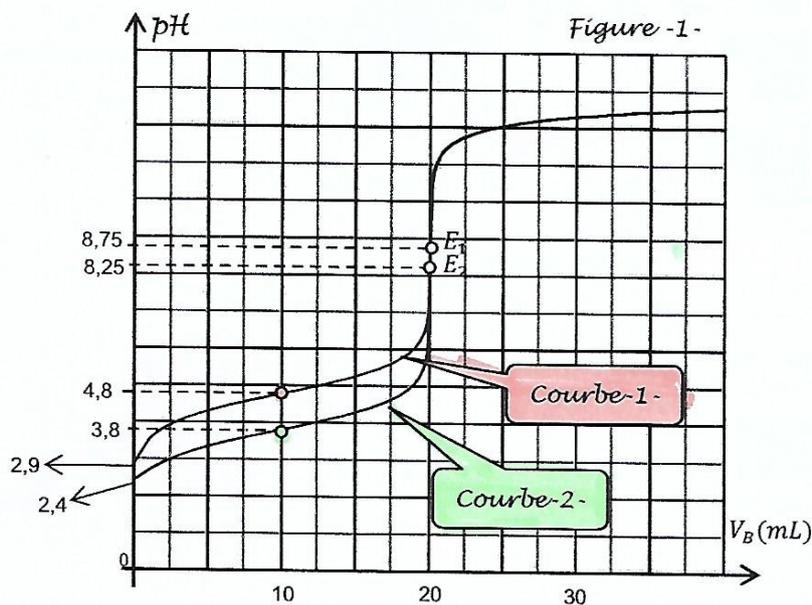
Ex 05 (Bac)

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 éthanóique CH_3COOH ($\text{p}K_{a_1} = 4,8, C_1 = 0,1\text{mol. L}^{-1}$) puis d'un même volume d'acide méthanoíque HCOOH ($\text{p}K_{a_2} = 3,8, C_2 = 0,1\text{mol. L}^{-1}$). 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 : $\text{AH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

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

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



- 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 éthanóique. On prépare une solution (S) en ajoutant dans un bécber 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.

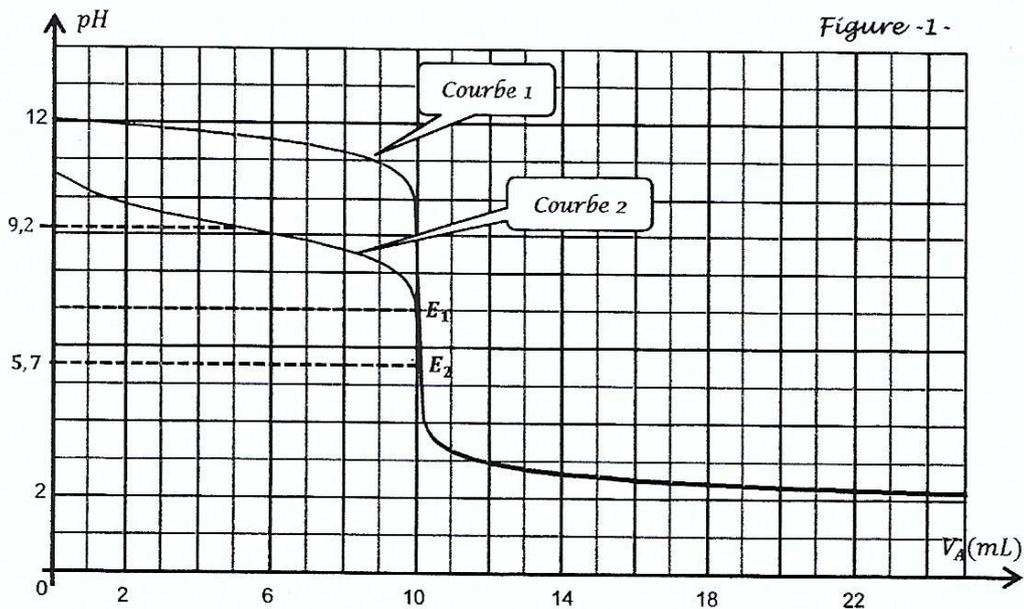
Ex 06

Une solution aqueuse d'un acide carboxylique AH de concentration molaire $C_a = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $pK_a = 3,7$.

- Sachant que pour préparer $V = 500 \text{ mL}$ de cette solution, il a fallu dissoudre dans l'eau pure $m = 0,23 \text{ g}$ d'acide pur. Calculer la masse molaire de cet acide carboxylique et donner sa formule chimique ($C_n H_{2n} O_2$).
- Exprimer le pH en fonction du pK_a et du rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$
- Dans $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution acide additionnée de quelques gouttes d'hélianthine on verse progressivement une solution de soude NaOH de concentration molaire $C_b = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
 - Au virage de l'indicateur coloré on arrête l'addition de la solution de soude. Le pH étant alors de 3,5. En vous aidant d'un tableau d'avancement, déterminer le volume V_b de la solution de soude versé.
 - Calculer le volume de la solution de soude qu'il aurait fallu verser dans les $V_a = 20 \text{ mL}$ de la solution acide pour atteindre le point d'équivalence.
 - Pour déterminer la concentration molaire de la solution acide par ce dosage, choisiriez-vous l'hélianthine comme indicateur coloré. Justifier la réponse.

Ex 07 (Bac)

On réalise le dosage d'un volume $V_{B1} = 20 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) d'une monobase forte B_1 de concentration C_1 . Puis, on fait le dosage d'un volume $V_{B2} = 20 \text{ mL}$ d'une solution (S_2) d'une monobase faible B_2 de concentration C_2 . Pour chacune des dosages, on utilise une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration C_A . Sur la figure -1- sont portées les deux courbes (1) et (2) des dosages utilisés.



- Attribuer à chaque courbe de dosage la base correspondante. Justifier.
 - Montrer que les deux solutions (S_1) et (S_2) ont la même concentration initiale, la calculer.



- c) Définir l'équivalence acido-basique et calculer C_A
2. On s'intéresse au dosage de la solution de B_2 .
- Déterminer le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation de la base B_2 dans l'eau.
 - Calculer le pK_a du couple B_2H^+/B_2 et montrer qu'on peut trouver cette valeur graphiquement.
 - Ecrire l'équation de la réaction de dosage B_2 et vérifier que cette réaction est pratiquement totale.
3. On prélève à l'aide d'une pipette un volume $V_{B_2} = 20\text{mL}$ de la solution aqueuse (S_2) de la base (B_2). On prépare une solution (S) en ajoutant dans un bêcher un volume V_e d'eau pure à la prise d'essai V_{B_2} . On dose la solution (S) de volume total $V = (V_{B_2} + V_e)$, par le même acide que précédemment. On constate que la valeur du pH à l'équivalence diffère de 0,25 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 V_e .
 - Calculer la valeur du pH de (S) avant l'ajout de l'acide.

Ex 08 (Bac)

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.

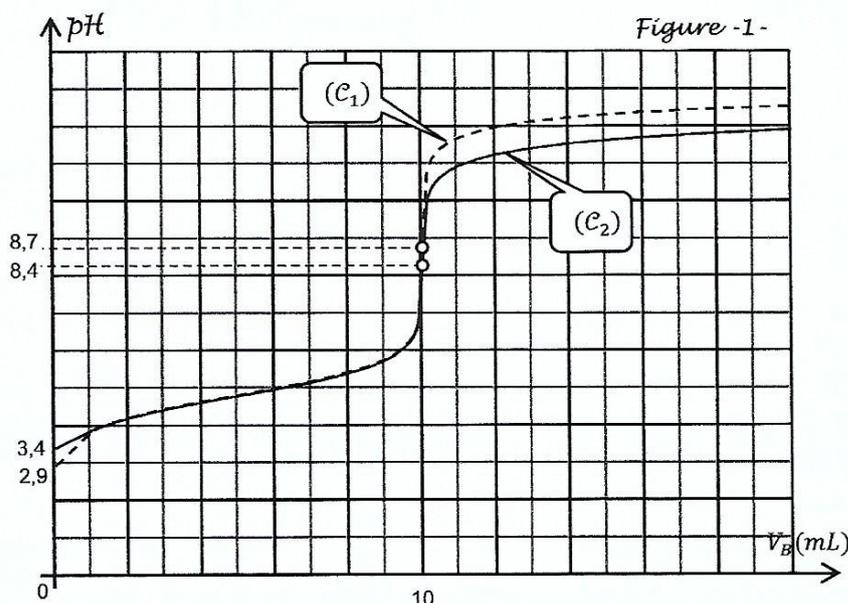
On dispose :

- ✓ D'une solution aqueuse (S_0) d'acide éthanique (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 (C_1) de la figure 1.



Expérience 2 :

A 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 (C_2) de la figure 1.

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 1 :
 - a) Justifier que l'acide éthanóique est un acide faible ;
 - b) Déterminer la valeur du $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.
3. Déterminer la valeur de 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).
 - b) Montrer que alors que le pH de la solution (S_0) s'écrit : $\text{pH} = 0,5(pK_a - \log C_A)$.
 - 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 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 calcul et sans avoir recours à la méthode des tangentes parallèles, justifier que la valeur 8,4 du pH correspond à pH_{E_2} .

Ex 09 (Bac)

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

- ✓ S_1 : solution d'un monoacide $A_1\text{H}$ de concentration molaire C_1 .
- ✓ S_2 : solution d'un monoacide $A_2\text{H}$ de concentration molaire C_2 .
- ✓ S_3 : solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (base forte) concentration molaire $C_3 = 0,2\text{mol.L}^{-1}$.

On réalise les deux expériences suivantes :

- Expérience 1 :

A 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 ;

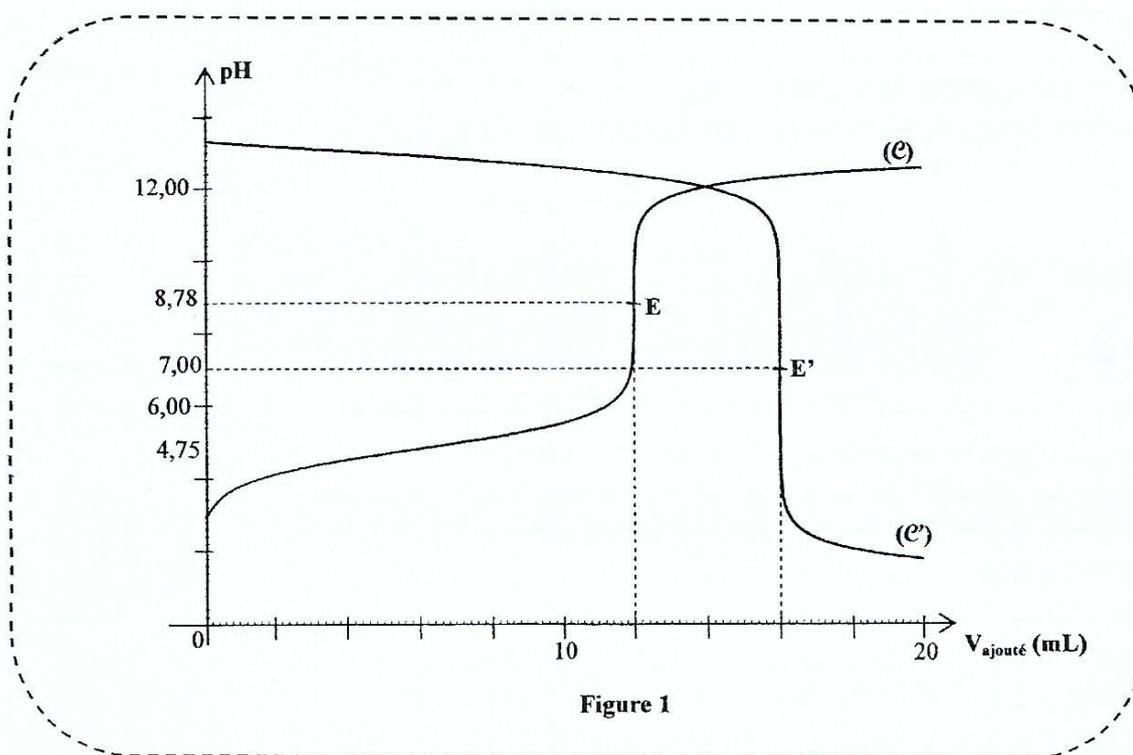
- Expérience 2 :

A 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 $V_{ajouté}$ de la solution contenue dans la burette. Sur la figure 1, sont tracées les courbes (C) et (C') traduisant le $pH = f(V_{ajouté})$, sur lesquelles sont représentés respectivement les points d'équivalences acido-basique E et E'.

1. Représenter le schéma annoté du dispositif expérimental utilisé dans l'expérience 1.
2. Affecter à chacune des deux courbes (C) et (C') l'expérience correspondante en justifiant la réponse.
3. Définir l'équivalence acido-basique.
4. En exploitant les courbes (C) et (C') de la figure 1 :
 - 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, déterminer la valeur du pK_a du couple correspondant à l'acide faible.



Série 16

Ex 1

1) a) La courbe (a) présente un seul pt d'inflexion et (b) " " 2 pts " "

D'où (a): A_1H .

b) E_n a pour coordonnées $(10 \cdot 10^{-3}, 7)$.

À l'équivalence $pH = 7$ donc le mélange est neutre.

Puisque: À l'équivalence:

$$C_A = C_B$$

A_1H et $NaOH$ étant forts,

$$\left. \begin{matrix} C_A = [H_3O^+] \\ C_B = [OH^-] \end{matrix} \right\} \begin{matrix} [H_3O^+] = [OH^-] \\ \text{D'où la neutralité du mélange.} \end{matrix}$$

c) À l'équivalence $C_A = C_B$

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

~~$$V_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{C_A}$$~~

~~$$V_A = \frac{10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}}$$~~

~~$$V_A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$~~

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{0,2 \times 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

* à $V_{BE} = 0$, $pH_0 = 1$.

or A_1H est fort.

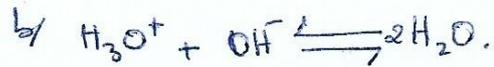
D'où $[H_3O^+] = C_A = 10^{-pH_0}$
 $C_A = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2/a) $E_2 (10 \cdot 10^{-3}, 9)$.

$E_{1/2} (5 \cdot 10^{-3}, 4,7)$.

pK_{a2} est l'ordonnée du point E

$pK_a = 4,7$



$$K = \frac{[H_2O]_{eq}^2}{[H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}$$

$$= \frac{55,55^2}{10^{-14}}$$

$$= 10^4 \times 55,55^2 > 10^4$$

La réaction est pratiquement totale.

c) À la demi-équivalence, on obtient une solution tampon:

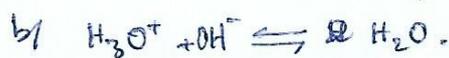
C'est une solution dont le pH varie très peu par addition modérée d'un acide d'une base ou par dilution.

Ex 2

1) a) La courbe (a) présente 2 pts d'inflexion.

" " (a) " " 1 pt. "

d'où (a): HCl (acide fort).



c) À l'équivalence:

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

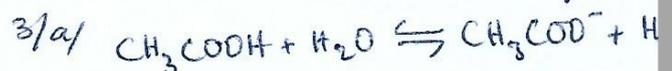
$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$$

$$= \frac{10^{-2} \cdot 10^4 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}}$$

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

2/ (1) présente deux points d'inflexion

Donc CH_3COOH est un acide faible



b/

Equation		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
		concentrations molaires.			
Etat	avant vol.				
init	0	C_A	excès	0	0
fin	y_f	$C_A - y_f$	"	y_f	y_f

c/ $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$

$$= \frac{y_f^2}{C_A - y_f}$$

or à $t=0$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = y_f = 10^{-\text{pH}}$

$$= 10^{-3,4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{10^{-6,8}}{10^{-2} - 10^{-3,4}}$$

$$= 1,65 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = 4,78$$

d/ $\text{p}K_a$ est l'ordonnée du point de demi-équivalence. D'où $\text{p}K_a = 4,8 \approx 4,78$.

Ex 3

1) $\text{pH}_0 = 3,4$ (pH au point H).

Comme $C_A = 0,01 \text{ mol}$.

$$-\log C_A = 2 \leq 3,4.$$

D'où l'acide est faible.

2/a) L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange lorsque les quantités de matière d'acide (n_A) et de base (n_B) sont en proportions stoechiométriques.

b) Le point d'équivalence L:

Le point de demi-équivalence = J.

$$\text{car } \frac{V_{\text{SE}}}{2} = \frac{10}{2} = 5 \text{ mL}.$$

c/ $\text{p}K_a = \text{pH}_{E/2} = 4,8$.



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_f [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{OH}^-]_f}$$

$$= \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

$$= 55,55 \cdot \frac{K_a}{K_e}$$

$$= 55,55 \cdot 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_a}$$

$$= 55,55 \cdot 10^{14 - 4,8} > 10^4.$$

D'où la réaction est totale.

b) Au point d'équivalence, tous les molécules CH_3COOH sont neutralisées par OH^- .

La solution est donc semblable à celle de CH_3COO^- et de Na^+ , qui est basique.

D'où le caractère basique de la solution.

4/a) $\text{pH}_0 = 0,5 (\text{p}K_a - \log C_A)$

$\text{pH}'_0 = 0,5 (\text{p}K_a - \log C'_A)$

$$\text{pH}_0 - \text{pH}'_0 = -\log C_A + \log C'_A$$

$$\text{pH}_0 - \text{pH}'_0 = \log \left(\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_A + V_e} \right) - \log \left(\frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V_A} \right)$$

$$\text{pH}_0 - \text{pH}'_0 = \log(V_A) - \log(V_A + V_e)$$

$$\text{pH}_0 - \text{pH}'_0 = \log \left(\frac{V_A}{V_A + V_e} \right)$$

$$10^{\text{pH}'_0 - \text{pH}_0} = \frac{V_A + V_e}{V_A} = 1 + \frac{V_e}{V_A}$$

$$10^{\text{pH}'_0 - \text{pH}_0} = 1 + \frac{V_e}{V_A}$$

$$10^{\text{pH}'_0 - \text{pH}_0} = 1 + \frac{V_e}{V_A}$$



$$V_e = (10^{3,7-3,4} - 1) \cdot 20 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0,020 \text{ L}$$

$$= 20 \text{ mL}$$

b/ V_{BE} reste inchangé.

• $\text{pH}_{E/2} = \text{pKa}$ reste inchangé

• $\text{pH}_{E'}$ diminue.

Ex 4

$$1) \text{ a) } \alpha_f = \frac{[OH^-]}{C_1}$$

$$= \frac{10^{-\text{pK}_e + \text{pH}}}{10^{-1}}$$

$$= \frac{10^{11,1-14}}{10^{-1}}$$

$$= 0,012589 < 0,05$$

Donc la base est faible.

b/ $\alpha_f < 0,05$ donc la base est faiblement ionisée.

Pour site $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} + \text{pK}_e + \log C_1)$.

$$\text{ssi } \text{pKa} = 2\text{pH} - \text{pK}_e - \log C_1$$

$$= 2 \times 11,1 - 14 - \log 10^{-1}$$

$$= 9,2$$

$$2) \text{ a) pour } V_A = 0 \text{ mL,}$$

$$\text{pH}(1) = 10,25$$

$$\text{pH}(2) = 11,1$$

d'où la courbe (2): B_1

" " (1): B_2 .

b/ On a à l'équivalence;

$$\begin{cases} n(B_1) = n(H_3O^+) \\ n(B_2) = n(H_3O^+) \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_1 \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE} \\ C_2 \cdot V_B' = C_A \cdot V_{AE} \end{cases}$$



$$K = \frac{[B_1H^+]_{\text{éq}} [H_2O]_{\text{éq}}}{[B_1]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

$$= \frac{[H_2O]_{\text{éq}}}{K_a}$$

$$= 55,55 \cdot 10^{\text{pKa}}$$

$$= 55,55 \cdot 10^{9,2} > 10^4$$

D'où la réaction est pratiquement totale



b/ À l'équivalence, les espèces majoritaires présentes dans le mélange sont:

B_1H^+ (à caractère acide), H_2O (neutre) et Cl^- (inerte).

Tout se passe comme si l'on avait dissout (B_1HCl) qui est un acide.

D'où le milieu est acide.

À l'équivalence:



~~Plus fort~~

4) On a $I_1(5; 7,5)$ le point de demi-équivalence.

D'où $\text{pKa}_2 = 7,5 < \text{pKa} = 9,2$.

• $\text{pKb}_2 > \text{pKb}$.

D'où ~~la~~ la base (B_1) est plus forte que (B_2).

* D'autre part, à la même concentration et au même volume $V_B = 10 \text{ mL}$;

$$\text{pH}(B_1) = 11,1 > \text{pH}(B_2) = 10,25$$

D'où (B_1) est la plus forte.

Ex 5

1) a) ~~à la même concentration~~ À la même concentration $C_1 = C_2$;

$$\left. \begin{array}{l} \text{pH}_0(1) = 2,9 \\ \text{pH}_0(2) = 2,4 \end{array} \right\} \text{pH}_0(1) > \text{pH}_0(2)$$

Par suite CH_3COOH est plus faible que HCOOH .

$$\left. \begin{array}{l} \text{pH}_{E/2}(1) = \text{pK}_{a1} = 4,8 \\ \text{pH}_{E/2}(2) = \text{pK}_{a2} = 3,8 \end{array} \right\} \text{pK}_{a1} > \text{pK}_{a2}$$

D'où CH_3COOH est plus faible que HCOOH .

c) A l'équivalence:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH}_E(1) = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_e + \log C'_1) \\ \text{pH}_E(2) = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_e + \log C'_2) \end{array} \right.$$

$$\text{ssi } \left\{ \begin{array}{l} -\log C'_1 = 2\text{pH}_E(1) - \text{pK}_{a1} - \text{pK}_e \\ -\log C'_2 = 2\text{pH}_E(2) - \text{pK}_{a2} - \text{pK}_e \end{array} \right.$$

$$\text{ssi } \left\{ \begin{array}{l} \log C'_1 = 17,5 - 4,8 - 14 = -1,3 \\ \log C'_2 = 16,5 - 3,8 - 14 = -1,3 \end{array} \right.$$

2) a) C'est une diminution de pH_E .

$$\begin{aligned} \text{pH}_E' &= \text{pH}_E(1) - 0,2 \\ &= 8,75 - 0,2 \\ &= 8,55. \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH}_E(1) = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_e + \log C) \quad (1) \\ \text{pH}_E' = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_e + \log C') \quad (2) \end{array} \right.$$

$$(1) - (2): \text{pH}_E(1) - \text{pH}_E'$$

$$\alpha = V \left(\frac{1}{2} (\text{pH}_E(1) - \text{pH}_E') \right) \frac{1}{-1}$$

$$\alpha = 0,03 \text{ L}$$

$$\alpha = 30 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \text{pH}_E &= \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_1) \\ &= \frac{1}{2} (4,8 - \log 0,1) \\ &= 2,9. \end{aligned}$$

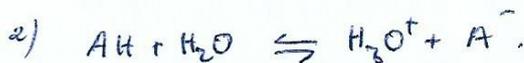
Ex 6

$$1) C_a = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$\frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,23}{0,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$M = \frac{m}{V \cdot C_a} = \frac{0,23}{0,5 \cdot 10^{-2}} = 46.$$

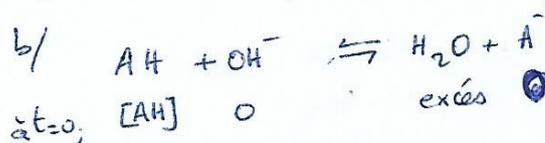
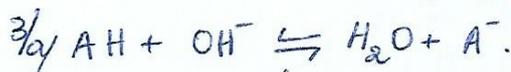
$$\begin{aligned} \text{D'où } 12n + 2n + 32 &= 46 \\ 14n &= 14 \\ n &= 1. \end{aligned}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$



$$\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_{BE}} \quad y_f \quad y_f$$

La réaction de dosage étant et à l'équivalence $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$.

$$\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} = y_f = 0$$

la solution est semblable à celle de la base A.

$$\text{D'où } \text{pH}_E = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log \left[\frac{[A^-]}{[A]} \right])$$

$$\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} [A^-] = 10^{-2\text{pH}_E + \text{pK}_a}$$

$$V_{BE} = C_A V_A \cdot 10^{-\text{pK}_a + 2\text{pH}_E} - V_A$$

$$= 0,38 \text{ L}$$

$$= 380 \text{ mL}$$

Ex 7

1) La courbe (2) présente 2 points d'inflexion
" (1) " " 1 point " "

D'où } (1): dosage de B₁.
(2): " " B₂.

b) Les deux solutions arrivent à l'équivalence après l'ajout de 10 mL d'acide.

$$\text{D'où } C_1 \cdot V_{B1} = C_2 \cdot V_{B2}$$

$$C_1 = C_2 \cdot \frac{V_{B2}}{V_{B1}} = C_2 \text{ car } V_{B2} = V_{B1}$$

c) C'est l'état d'un mélange lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont dans les proportions stoechiométriques.

$$\frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{10^{\text{pH}_0 - \text{pK}_e}}{C_1} = \frac{10^{\text{pH}_0 - \text{pK}_e}}{C_2}$$

$$\text{or } C_2 = [\text{OH}^-]_{(1)} = 10^{\text{pH}_0(1) - \text{pK}_e} = 10^{12 - 14} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\xi_p = \frac{10^{10,5 - 14}}{10^{-2}} = 0,0316$$

$$\text{b) } \xi_p = 0,0316 < 0,05$$

donc B₂ est faiblement ionisée dans l'eau.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log(C_2))$$

$$\begin{aligned} \text{pK}_a &= 2\text{pH} - \text{pK}_e - \log(C_2) \\ &= 2 \cdot 10,5 - 14 - \log(10^{-2}) \\ &= 9 \end{aligned}$$



$$t=0: \frac{C_2 \cdot V_{B2}}{V_0} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$



H_3O^+ est le réactif limitant.

$$y_f = \frac{C_A \cdot V_{AE/2}}{V_{AE/2} + V_B}$$

$$[B_2] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_{AE/2} + V_B} - \frac{C_A \cdot V_{AE} \cdot \frac{1}{2}}{V_{AE/2} + V_B}$$

or à l'équivalence; $V_{AE} \cdot C_A = C_B \cdot V_B$

$$[B_2] = \frac{C_A \cdot V_{AE/2}}{V_{AE/2} + V_B} = [B_2^+] = y_f$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B_2]}{[B_2H^+]} = [H_3O^+] = 10^{-pH_{E/2}}$$

$$pK_a = pH_{E/2}$$

avec $\frac{E}{2}$ le point de demi-équivalence



$$K = \frac{[H_2O]_{\text{éq}} \cdot [B_2H^+]_{\text{éq}}}{[B_2]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}$$
$$= \frac{[H_2O]}{K_a}$$

$$= 55,55 \cdot 10^{pK_a} = 55,55 \cdot 10^{9,2} > 10^4$$

3/ ~~C'est une diminution de pH.~~
C'est une augmentation.

