

Exercice n°1:

On dose un volume $V_A = 10\text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A par une solution aqueuse de soude (NaOH) de concentration molaire $C_B = 0,04\text{ mol.L}^{-1}$. Pour différentes valeurs du volume V_B de la base ajoutée, on mesure le pH de la solution, on obtient la courbe suivante :

1) Donner un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé.

2) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu dans le mélange au cours du dosage. Montrer qu'elle est totale.

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

b- Déterminer graphiquement pH_E la valeur du pH à l'équivalence préciser sur la fig(1) la méthode utilisée

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

d- Calculer théoriquement pH_E .

4) a- Déduire le volume V_{BE} correspondant, et la concentration initiale C_A de la solution d'acide.

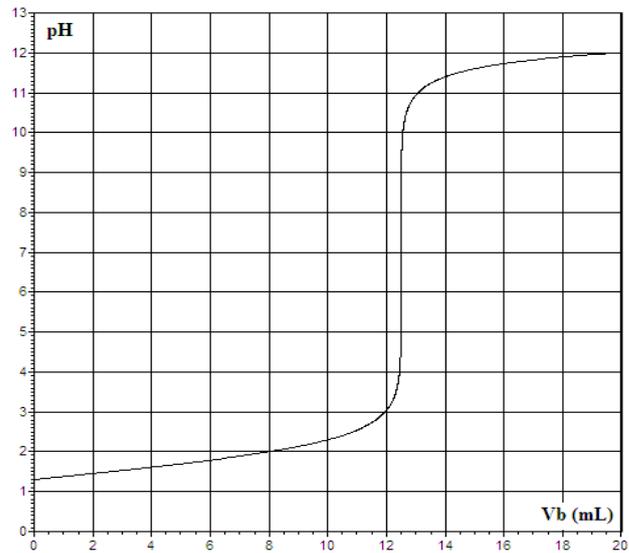
b- Confirmer le résultat obtenu d'après le pH initial.

5) Calculer les concentrations des différentes entités présentes dans la solution quand $\text{pH} = 2$

6) Afin que l'électrode du pH-mètre trompe mieux dans la solution on ajoute 50 mL d'eau aux 10 mL de la solution S_A à doser.

*Les coordonnées du point d'équivalence vont-elles changer ? Justifier.

*Calculer la nouvelle valeur du pH initial, et représenter sur la fig(1) la nouvelle allure de la courbe



Exercice2:

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 monoacide A_1H , de monoacide A_2H et d'hydroxyde de sodium (Soude). 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)

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

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 bleu.

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 l'acide A_2H est nécessairement un acide 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 4,8.

2) a) Déduire, en le justifiant, la valeur de la constante d'acidité K_a associée au couple A_2H / A_2^- .

b) Pour la solution (S_2) de l'acide faible A_2H le pH est donné par la relation $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$. Déduire la valeur de la concentration C , sachant que le pH de cette solution est égal à 3,4.

c) Quel est le pH de la solution obtenue à l'équivalence.

3) a) (S_1) correspond à une solution de monoacide fort A_1H .

Montrer que cette affirmation n'est pas en contradiction avec la coloration du contenu du bêcher n°1.

b) Quel volume v_3 de la solution (S_3) faut-il ajouter à $v_1 = 9,9$ mL de la solution (S_1) pour que, après agitation, le pH du mélange réactionnel obtenu soit égal à 3,3.

Exercice 3: Toutes les solutions sont préparées à 25°C ($K_e = 10^{-14}$).

On dispose de trois solutions aqueuses :

* Une solution (S) de soude NaOH de concentration initiale $C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

* Deux solutions : (S₁) de concentration initiale C₁ et (S₂) de concentration initiale C₂ provenant d'un même acide AH. Dans ces solutions l'acide sera considéré faiblement ionisé.

On prend un volume V₁ = 20 mL de (S₁) et un volume V₂ de (S₂) et on réalise le dosage de chacune de ces solutions acides par la solution (S). On obtient les courbes (I) et (II) respectivement.

1) A partir de la courbe (I) :

a- Déterminer C₁.

b- Déterminer le pK_a du couple (AH/A⁻) 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) :

a- Calculer C₂, puis V₂.

b- Donner les propriétés de la solution obtenue pour V_B = 5 mL

c- Si (S₂) est obtenue suite à une dilution de (S₁), quel volume V₀ de (S₁) faudra-il utiliser pour obtenir V₂ ?

4) Sachant que le pH de la solution obtenue à l'équivalence s'écrit :

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

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

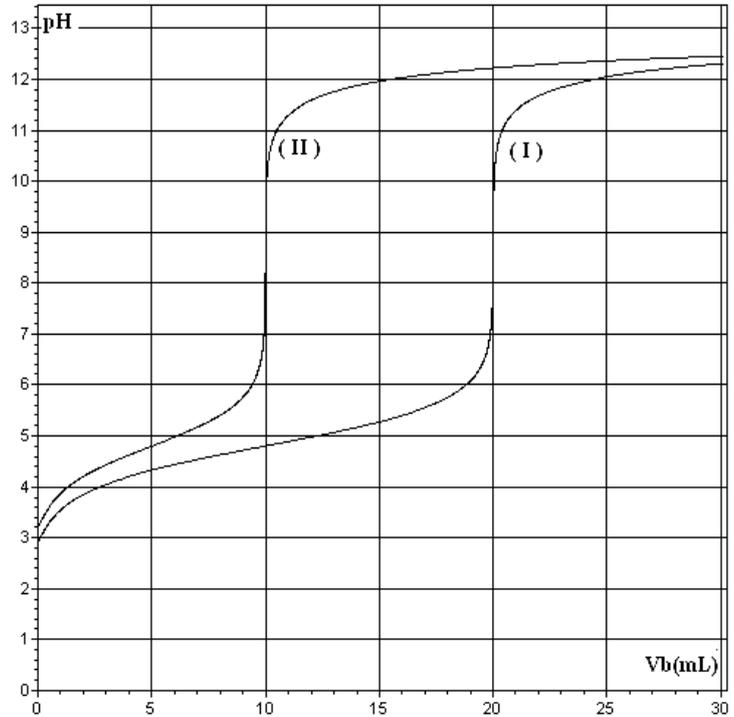
b- Quel volume d'eau faut-il ajouter à l'une des deux solutions obtenues à l'équivalence pour qu'elle prenne la valeur du pH de l'autre ?

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

a- Définir : * l'indicateur coloré. * La teinte sensible

b- Quel est l'indicateur coloré le plus approprié pour le repérage de l'état d'équivalence parmi ceux donnés dans le tableau suivant :

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



| Indicateur coloré | Zone de virage |
|--------------------|----------------|
| Rouge de méthylène | 4,8 à 6 |
| Phénol phtaléines | 8,2 à 10 |

Exercice 4:

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 (S₀) d'acide éthanoïque. On dose un volume V₀ = 10 ml de la solution (S₀) par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration C₂ = 0,01 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.

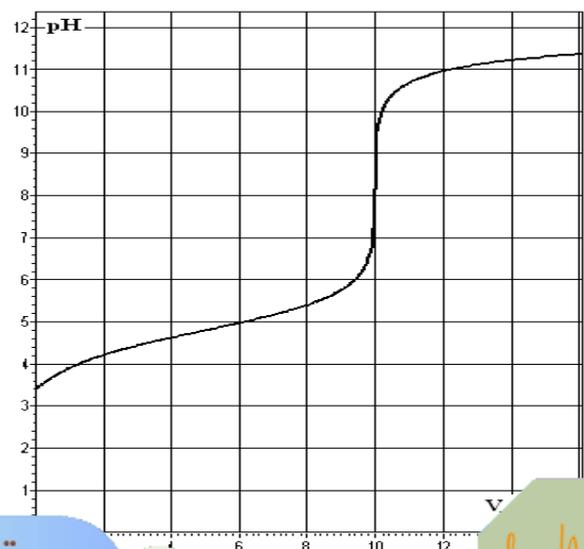
1°) Représenter le dispositif expérimental.

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

b- Déterminer la concentration molaire C₀ de la solution (S₀) 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.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 g.mol⁻¹



- 3°) Justifier qualitativement le caractère de la solution obtenue à l'équivalence.
- 4°) A partir des résultats expérimentaux retrouver la valeur du pK_a (CH_3COOH/CH_3COO^-).
- 5°) 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 inchangé, 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.

Exercice 5 :Bac MC14 (4 points)

Toutes les solutions sont prises à $25^\circ C$, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On considère une solution aqueuse d'un acide faible AH de volume V_a , de concentration C_a et de pH donné.

- 1) a- Dresser le tableau descriptif d'évolution de la réaction qui accompagne la dissolution de l'acide AH dans l'eau.
 b- En négligeant les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, établir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction précédente en fonction du pH et de C_a . Préciser les approximations adoptées.
- 2) Maintenant, on utilise deux solutions aqueuses des acides $HCOOH$ (acide méthanoïque) et CH_3COOH (acide éthanoïque), de même concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH respectifs, $pH_1 = 2,4$ et $pH_2 = 2,9$.
 a- Justifier que les acides $HCOOH$ et CH_3COOH sont faibles.
 b- Comparer les forces des acides $HCOOH$ et CH_3COOH . Justifier la réponse.
- 3) On dose séparément un même volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de chacune des solutions aqueuses des acides $HCOOH$ et CH_3COOH par une même solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration C_b . Le suivi pH-métrique des deux dosages a permis de tracer les courbes de la figure 2; où V_b représente le volume ajouté de la solution (S_b).

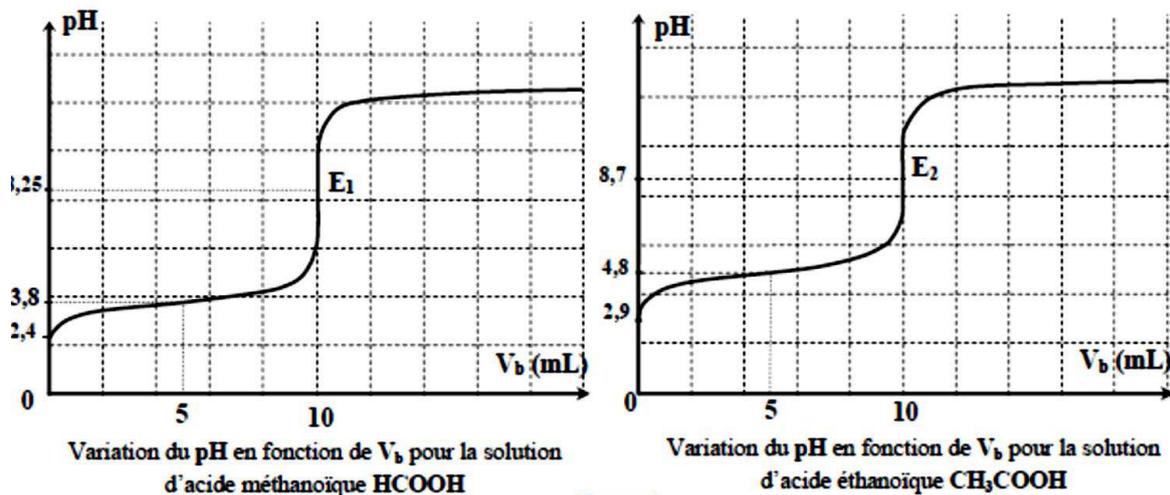


figure 2

E_1 et E_2 désignent les points d'équivalence.

- a- Déterminer C_b .
- b- Préciser les valeurs de pK_{a1} du couple $HCOOH/HCOO^-$ et de pK_{a2} du couple CH_3COOH/CH_3COO^- .
- c- Vérifier que les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} trouvées confirment la réponse à la question 2) b-.