

souififi hannadi

**Exercice N°1**

On réalise le dosage d'un volume  $V_b = 10$  ml d'une solution aqueuse de base (B1) de concentration  $C_1$ , puis on fait le dosage d'un volume  $V_b = 10$  ml d'une solution aqueuse de base (B2) de concentration  $C_2$ . Pour chacun des dosages, on utilise une solution aqueuse (SA) d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C_A = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Sur la figure ci-contre sont portées les deux courbes (1) et (2) des dosages réalisés

1/ A partir de l'observation des deux courbes, montrer que l'une des bases est forte et que l'autre est faible. Les identifier, sans calcul, en précisant les raisons de votre choix.

2/ a) Déterminer à partir des courbes le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté au point d'équivalence pour chaque cas.

b) Calculer les concentrations initiales  $C_1$  et  $C_2$  des deux solutions basiques B1 et B2.

c) Justifier, pourquoi, au point d'équivalence E2 le pH n'est pas égal à 7.

3/ Dans le cas de la solution de base faible :

a- Déterminer le  $pK_a$  du couple correspondant à partir de la valeur de  $pH_E$  d'expression  $\frac{1}{2}(pK_a - \log[BH^+]_{eq})$

b) Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple correspondant. Quelles propriétés particulières possède ce mélange

4-a) Expliquer pour quelle raison les deux courbes ont la même limite

b) Montrer par un calcul adéquat que le  $pH_{final} = 2,4$

5-. Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute 20 mL d'eau pure aux 20 mL de la solution base (B2) -contenue dans le bécher, et on refait les mesures effectuées au cours de ce dosage.

a- Préciser en le justifiant si, à la suite de cette dilution, chacune des deux valeurs du :

- Volume de la solution basique  $V_{BE}$  ajoutée pour atteindre l'équivalence,
- $pH_E$  du mélange réactionnel à l'équivalence, reste inchangée, subit une augmentation ou une diminution.

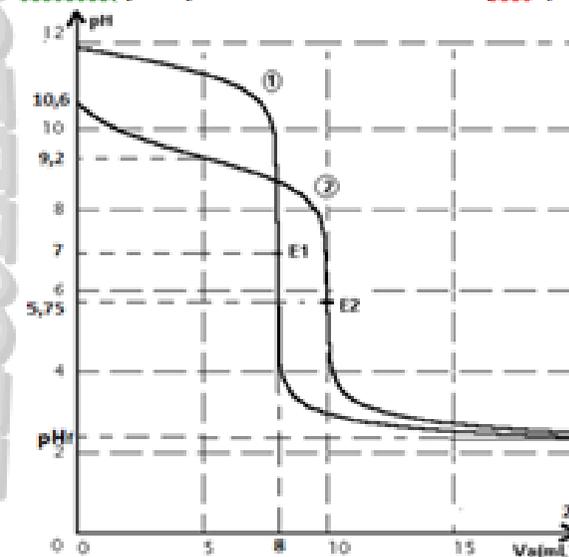
b- Représenter, sur le même graphe, l'allure de la courbe de variation du pH. On précisera les coordonnées des points particuliers.

II) On dispose d'une solution d'ammoniaque  $NH_3$  identifiée à la base B2 et de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  d'égale molarité  $C = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>

1) Calculer les volumes  $V_1$  de solution d'ammoniaque et  $V_2$  de chlorure d'ammonium à ajouter pour obtenir 50 mL d'une solution (S) de pH égal à 9.

2-a) A la solution (S) précédente on ajoute 1 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Indiquer la nouvelle valeur de pH. Conclure.

b) On dilue deux fois la solution (s) préparée au 1/. Que pensez-vous du nouveau pH après dilution On donne  $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$ .



**Exercice N°2 :**

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

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel lors de l'ajout d'un volume  $V_B$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration  $C_B = 0,02$  mol.L<sup>-1</sup>, à un volume  $V_A = 20$  mL d'une solution S d'acide éthanóique  $CH_3COOH$  de concentration  $C_A = 0,01$  mol.L<sup>-1</sup> et de pH initial  $pH_0$ . On porte, dans le tableau ci-dessous, les résultats des mesures relatifs à sept points H, I, J, K, L, M et N de la courbe  $pH = f(V_B)$ .

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

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

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

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

Série N°2: Dosage acide-base

A .S. 2020/2019

N.S.P.P.S.H

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

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_A).$$

a) Montrer que :  $V_e = aV_A$ ; où  $a$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $\text{pH}_0$  et  $\text{pH}_e$ . Calculer alors  $V_e$ .

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

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

Exercice N°3

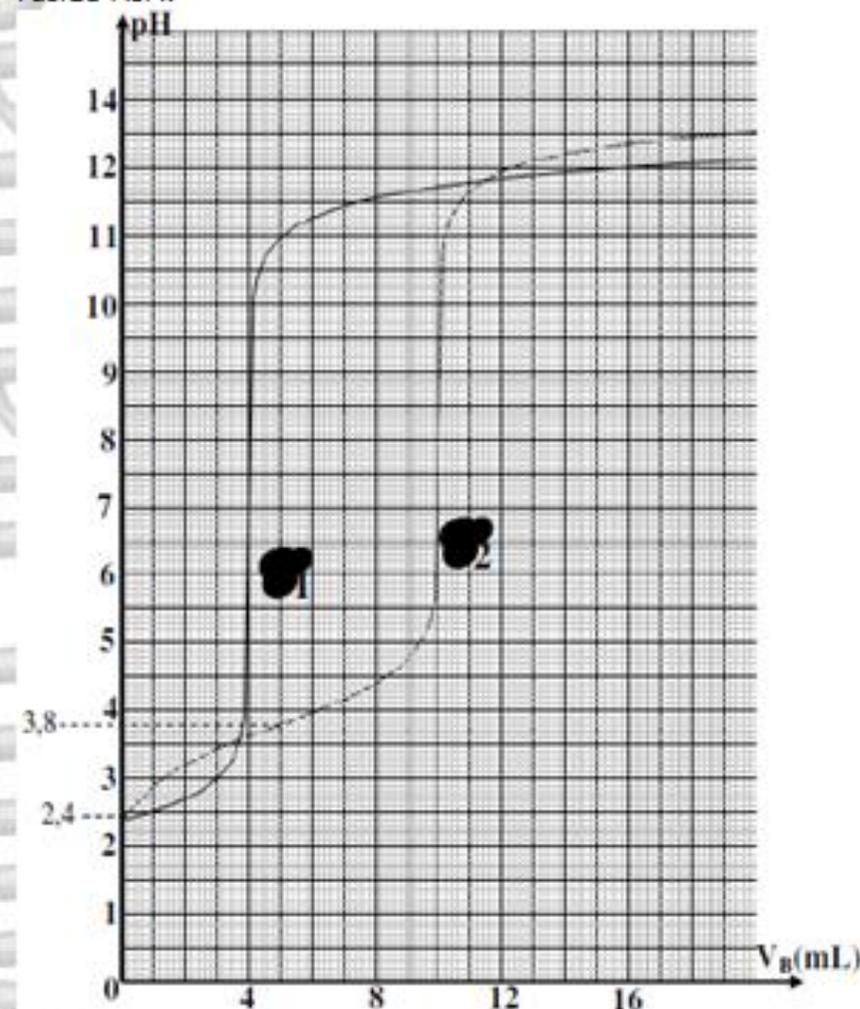
Toutes les solutions sont à  $25^\circ\text{C}$  et le produit ionique de l'eau à cette température est  $K_e = 10^{-14}$

Le dosage pH-métrique de deux solutions acides S(A1H) et S(A2H) de concentrations et de volume respectifs  $CA1$  et  $CA2$  telle que  $CA2 > CA1$  et  $VA1 = 100\text{mL}$  et  $VA2 = 10\text{mL}$ , par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) de concentration molaire  $CB = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a permis de tracer les courbes de variation du pH en fonction du volume de base ajoutée :

1- a- Préciser, en le justifiant, si la comparaison des concentrations initiales des solutions acides permet d'apprécier la force relative des deux acides étudiés.

b- L'acide A1H est un acide fort. Identifier, en le justifiant, parmi les courbes C1 ou C2 celle qui correspond au dosage de l'acide A1H par la solution d'hydroxyde de sodium.

c- Déterminer par deux méthodes de calcul, la concentration  $CA1$  de l'acide A1H.



2-a- Déterminer à partir des courbes le  $pK_a$  du couple acide / base correspondant à l'acide faible A2H.

b- Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'acide faible A2H par la soude et montrer qu'elle est une réaction totale

c- Déterminer la concentration  $CA_2$  de l'acide  $A_2H$  et confirmer qu'il est un acide faible.

3- On dilue la solution d'acide faible, la solution ainsi obtenue est dosée par la même solution d'hydroxyde de sodium. Préciser, en le justifiant, l'effet de cette dilution sur les valeurs relatives au:

a- pH initial.

b- pH du mélange réactionnel à la demi-équivalence.

c- pH à l'équivalence.

#### Exercice N°4

Soient deux solutions basiques  $S_1$  et  $S_2$  de même volume

$V_B = 10 \text{ mL}$  et de même concentration  $CB$ , dont l'une est une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + OH^-$ ) et l'autre est une solution d'ammoniaque. Le dosage pH-métrique de ces deux solutions basiques  $S_1$  et  $S_2$  par une même solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration molaire

$CA = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a permis de tracer les courbes d'évolution du pH en fonction du volume d'acide ajouté :

1- a- La comparaison des pH des solutions basiques initiales permet-elle d'apprécier la force relative des deux bases étudiées ? Justifier la réponse

b- L'ammoniac ( $NH_3$ ) est une base faible. Identifier parmi les courbes  $C_1$  ou  $C_2$  celle qui correspond au dosage de la une solution d'ammoniaque par la solution d'acide chlorhydrique.

2- a- Déterminer les pH aux points d'équivalence.

b- La comparaison des pH aux points d'équivalences dans les deux dosages confirme-t-elle la réponse à la 1ère question ? Justifier.

3- On s'intéresse au dosage de base faible  $NH_3$ .

a- Écrire 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- Définir l'équivalence acido-basique. En déduire la valeur de  $CB$ .

d- Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple acide / base correspondant à la base faible  $NH_3$ .

e- Quels sont les caractères du mélange réactionnel lorsque son pH est égal au  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$

4- 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.

Quelle est l'influence de cette dilution sur :

a- Le volume  $V_{AE}$  de la solution d'acide ajoutée pour obtenir l'équivalence.

b- La valeur du  $pH_E$  lorsque le point d'équivalence sera atteint.

c- La valeur du pH à la demi-équivalence.

