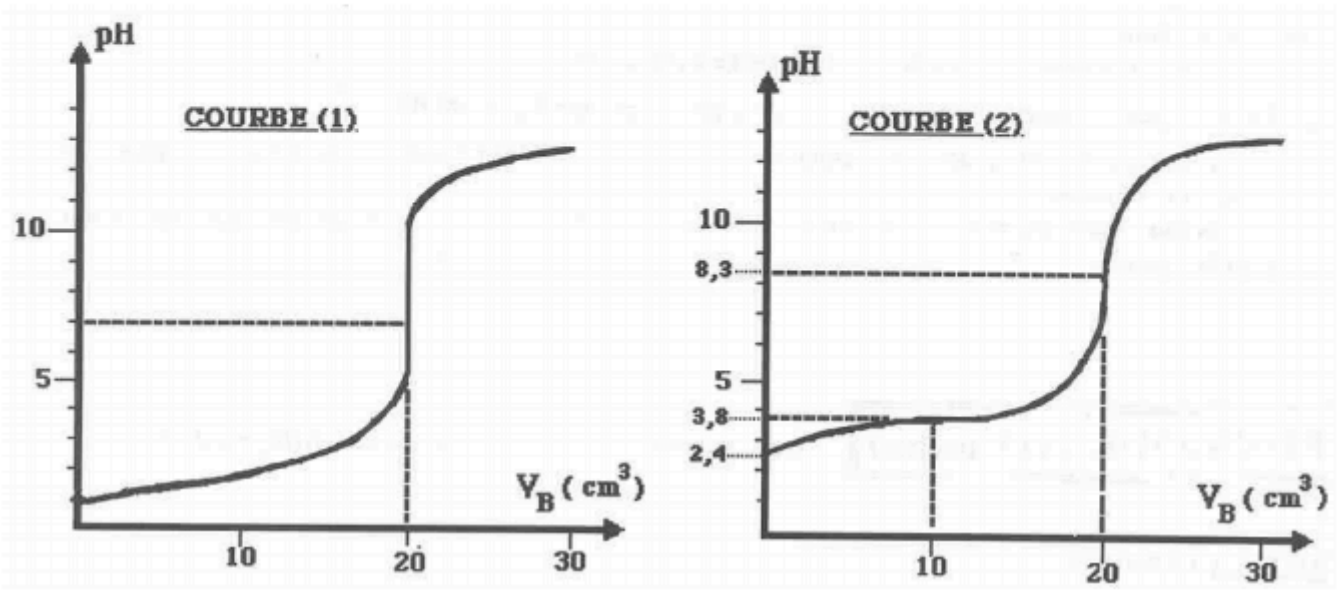
Ex. n°1 : (Contrôle 1996 Maths-Sciences)

Toutes les solutions aqueuses sont à 25°C ; température à laquelle le produit ionique de l'eau est égal à 10^{-14}.
On dispose de deux solutions aqueuses, l'une de chlorure d'hydrogène de concentration molaire inconnue C_A et l'autre d'acide méthanoïques (HCOOH) de concentration molaire C_A=0,1 mol.L^{-1}.
On dose, séparément, un volume V=20 cm^3 de chacune de deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B=0,1 mol.L^{-1}. Au cours du dosage, on suit au pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé. On obtient les deux courbes suivantes :



1)
a- Dire, en le justifiant, quelle est parmi les deux courbes (1) et (2), celle qui correspond à la courbe de dosage de la solution de chlorure d'hydrogène par la solution d'hydroxyde de sodium.
b- En déduire la concentration C_A de la solution d'acide chlorhydrique.

2)
a- L'acide méthanoïque est-il fort ou faible ? Justifier la réponse.
b- Ecrire l'équation chimique relative à la dissociation de cet acide dans l'eau.
c- Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques, autre que l'eau, présentes dans la solution quand on a versé 10 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium dans la solution aqueusedu'acide méthanoïque.
d- En déduire le pK_A du couple acide méthanoïque /ion méthanoate. Cz résultat est-il prévisible sans calcul ? Dans l'affirmative expliquer comment ?

3) On dispose des trois indicateurs colorés dont les zones de virage sont consignées dans le tableau suivant et l'on désire effectuer ces dosages en présence de l'un d'eux.

Indicateur	Hélianthine	Bleu de bromothymol	Phénol-phtaleine
Zone de virage (pH)	3,1 - 4,4	6,2 - 7,6	8,0 - 10,0

a- Qu'appelle-t-on indicateur coloré ?
b- Lequel des trois indicateurs est le mieux approprié pour le dosage de chacun des deux acides étudiés ? Justifier la réponse.

Corrigé

1)

a- Le chlorure d'hydrogène est un acide fort, la courbe correspondant à son dosage par une base forte (hydroxyde de sodium) possède un seul point d'inflexion. C'est la courbe (1).

b-

En utilisant la courbe (1), lorsque $V_B = 0$ on a pH =1 c'est le pH de la solution du chlorure d'hydrogène, comme HCl est un acide fort on a $[H_3O^+] = C_A$

La concentration C_A de la solution de chlorure d'hydrogène :

$C_A = 10^{-pH} \Rightarrow C_A = 10^{-1} mol.L^{-1}$

2)

a- Pour la solution d'acide méthanoïque, on a pH = 2,4 (en utilisant la courbe (2) lorsque $V_B = 0$)

donc $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 3,98.10^{-3} mol.L^{-1}$

$C_{A'} = 10^{-1} mol.L^{-1} \Rightarrow [H_3O^+] < C_{A'}$

La dissociation de HCOOH dans l'eau est partielle, l'acide méthanoïque HCOOH est un acide faible.

b- L'équation chimique relative à la dissociation de cet acide

$HCOOH + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + HCOO^-$

c- Le pH du mélange est égal à 3,8 (l'ordonnée du point d'abscisse $V_B = 10cm^3$ obtenue à partir de la courbe (2)).

Les espèces chimiques, autres que l'eau, présentes dans le mélange :

Na^+ , HCOOH , $HCOO^-$, H_3O^+ , OH^-

* $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,58.10^{-4} mol.L^{-1}$
* $[OH^-] = \dfrac{Ke}{[H_3O^+]} = 6,31.10^{-11} mol.L^{-1}$

* $[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V + V_B} = 3{,}33.10^{-2} mol.L^{-1}$

* D'après l'équation de la réaction de dosage :

$[HCOO^-] = [Na^+] = 3{,}33.10^{-2} mol.L^{-1}$

*La conservation de la matière :

$[HCOOH]_i = [HCOOH] + [HCOO^-]$

$[HCOOH] = \frac{C_A V}{V + V_B} - [HCOO^-] = 3{,}33.10^{-2} mol.L^{-1}$

d-

le pKa du couple acide-base : HCOOH / $HCOO^-$

$pKa = -\log Ka = -\log \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = -\log [H_3O^+] = pH$

pKa = 3,8

Ce résultat est prévisible, on a $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$, on est à la demi-équivalence donc pH=pKa=3,8

3)

a- Un indicateur coloré est un acide faible ou une base faible dont les formes acide et basique ont des couleurs distinctes.

b- L'indicateur coloré, le mieux approprié pour le dosage, est celui dont la zone de virage encadre le pH du mélange au point d'équivalence.
Le bleu de bromothymol pour le dosage de chlorure d'hydrogène et la phénolphtaléine pour le dosage de l'acide méthanoïque.

Ex. n°2 : (Principale 2016 Sciences)

Toutes les expériences sont réalisées à **25 °C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau 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_1H de concentration molaire C_1.

S_2 : solution d'un monoacide A_2H de concentration molaire C_2.

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

On réalise les deux expériences suivantes :

- **expérience 1** : à l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement la solution S_2 sur un volume $V_3 = 10\ mL$ de la solution S_3, contenu dans un bécher ;
- **expérience 2** : à l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement la solution S_3 sur un volume $V_1 = 24\ mL$ 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** de la page **5/5**, sont tracées les courbes ($\mathcal{C}$) et ($\mathcal{C}'$) traduisant le $pH = f(V_{ajouté})$, sur lesquelles sont représentés respectivement les points d'équivalences acido-basiques **E** et **E'**.

1- Représenter le schéma annoté du dispositif expérimental utilisé dans l'expérience **1**.

2- Affecter à chacune des deux courbes ($\mathcal{C}$) et ($\mathcal{C}'$) l'expérience correspondante en justifiant la réponse.

3- Définir l'équivalence acido-basique.

4- En exploitant les courbes ($\mathcal{C}$) et ($\mathcal{C}'$) de la Figure **1** de la page **5/5** :

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** de la page **5/5**, **à remplir par le candidat et à remettre avec la copie,** déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple correspondant à l'acide faible.

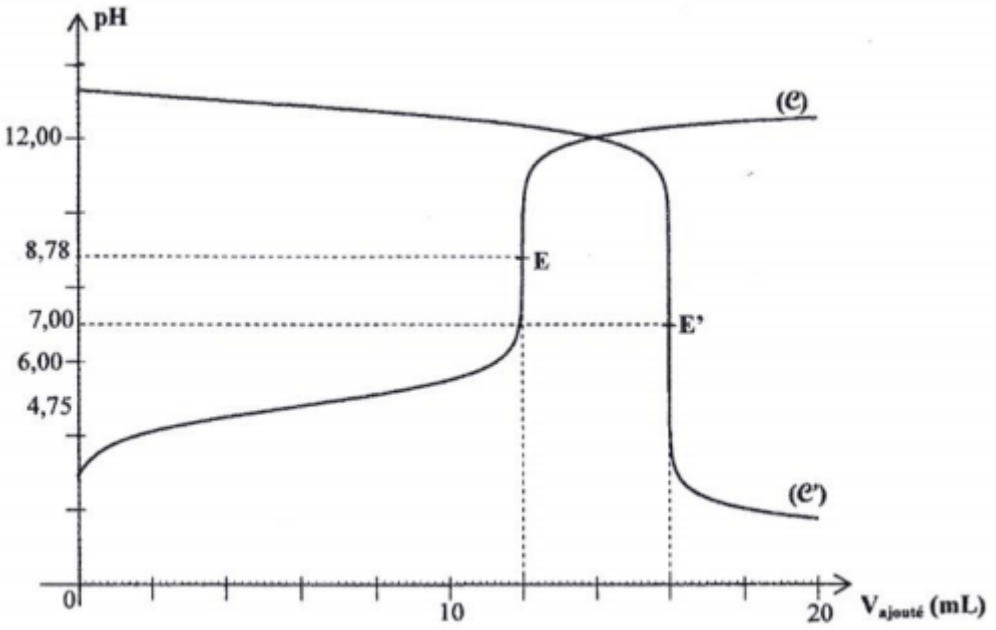
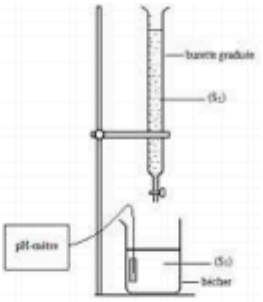


Figure 1

Corrigé

1-



2- Pour la courbe (𝒞'), le pH du mélange réactionnel diminue, par suite le bécher contient initialement la solution basique (S_3), ce qui correspond à l'expérience 1, ainsi la courbe (𝒞) correspond à l'expérience 2.

3- L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont dans les proportions stœchiométriques.

4- a)

- Première expérience : E' ($V_{E'} = 16$ mL ; $pH_{E'} = 7$), mélange neutre.
- Deuxième expérience : E ($V_E = 12$ mL ; $pH_E = 8{,}78$), mélange basique.

b) - Pour l'**expérience 1**, l'équivalence acido-basique est caractérisée par:

$C_3V_3 = C_1V_{E'}$, par suite : $C_1 = \dfrac{C_3V_3}{V_{E'}} = \dfrac{0{,}2.10\,mL}{16\,mL} = 0{,}125\,mol.L^{-1}$.

- Pour l'**expérience 2**, l'équivalence acido-basique est caractérisée par:

$C_2V_2 = C_3V_E$, par suite : $C_2 = \dfrac{C_3V_E}{V_2} = \dfrac{0{,}2.12\,mL}{24\,mL} = 0{,}1\,mol.L^{-1}$.

c) La courbe (𝒞') présente un seul point d'inflexion or, la base utilisée dans l'expérience correspondante est forte, par suite A_2H est un acide fort.
La courbe (𝒞) a deux points d'inflexion, la base utilisée est toujours forte, ainsi A_1H est un acide faible.

5-On a $pK_a = pH_{E/2}$ (pour $V_{ajouté} = V_{E/2} = 6$ mL) = 4,75.

Ex. n°3 : (Principale 2008 Maths-Sciences)

Le produit ionique de l'eau à 25°C est **Ke = 10^{-14}.** On considère deux monoacides **A_1H** et **A_2H** dont l'un est fort et l'autre est faible.

Avec ces deux acides, on prépare à 25°C, deux solutions aqueuses acides **(S_1)** et **(S_2)** dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau suivant :

Solution aqueuse	Concentration	pH
(S_1) de l'acide A_1H	$C_1 = 0{,}05$ mol.L^{-1}	2,5
(S_2) de l'acide A_2H	$C_2 = 0{,}05$ mol.L^{-1}	1,3

1) **a** – En se référant au tableau, montrer que l'acide **A_1H** est **faible** et que l'acide **A_2H** est **fort.**
b – Ecrire l'équation de la réaction de dissociation ionique de chacun des deux acides dans l'eau.

2) On prélève, dans un bécher, un volume **V_1 = 20 mL** de la solution **(S_1)** et on lui ajoute **10 mL** d'eau.
On obtient, après agitation, une solution **(S)** de concentration molaire **C.**
A l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement à la solution **(S)** une solution aqueuse de soude **NaOH** de concentration molaire **C_B**. On agite, puis à chaque fois, on mesure **le pH** correspondant.
La courbe de la **figure 1** représente la variation du **pH** du mélange en fonction du volume **V_B** de la base ajoutée.

a – Montrer que **C = 0,033 mol.L^{-1}.**
b – A partir de la courbe de la **figure 1**, déduire :
- les coordonnées du point d'équivalence **E** ,
- la valeur de la concentration molaire **C_B.**

c – En analysant les entités chimiques présentes dans la solution à l'équivalence, justifier le caractère acide ou basique de cette solution.
d – Montrer qu'à la demi équivalence, le pH du mélange est égal au **pKa** du couple **A_1H/A_1^-**.
Déterminer sa valeur à partir du graphe.

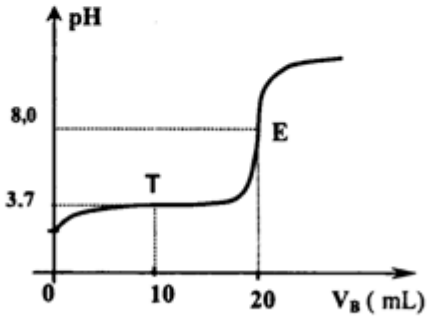


Figure 1

3-
Représenter le schéma annoté du dispositif expérimental utilisé .

Définir l'équivalence acido-basique.

Corrigé

1°- a- L'acide A_2H est fort car $[H_3O^+]=10^{-pH}=0,05$ mol. $L^{-1}=C$
L'acide A_1H est faible car $[H_3O^+]=10^{-pH}=0,003$ mol. $L^{-1} < C$

b- $A_1H + H_2O \leftrightarrows A_1^- + H_3O^+$
$A_2H + H_2O \rightarrow A_2^- + H_3O^+$

2°- a- $V'_1 = 30$ mL et $C_1= 0,05$ mol. L^{-1} ; la nouvelle concentration est gérée par la loi de dilution :
$C_1 . V_1 = C'_1 . V'_1$ d'où $C'_1= C\frac{V_1}{V'_1} = 0,033$ mol. L^{-1}

b- E ($V_{BE} = 20$ mL, $pH_E= 8$)
A l'équivalence : $C_B . V_B = C_1 . V_1$, d'où $C_B = 0,05$ mol.L^{-1}

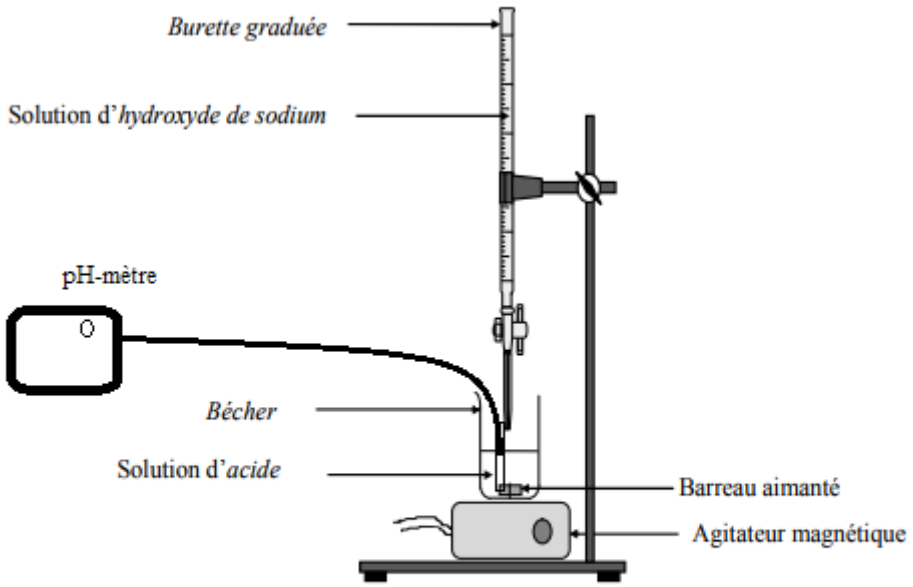
c-
D'après l'équation de la réaction de dosage :

$$A_1H + H_3O^+ \rightarrow A_1^- + H_2O$$

à l'équivalence on obtient une solution aqueuse d'ions inertes Na^+ et d'ions A_1^- apportée par l'acide qui va réagir avec l'eau, en tant que base faible et par suite la concentration en OH^- est plus grande que celle de H_3O^+ ce qui justifie le caractère basique de la solution.

d- l'expression de K_a donne :
$pH = pK_a - \log([A_1H] / [A_1^-])$
Or, à la demi équivalence, on a : $Vb(ajouté)=½V_{bE}$ donc,
$[A_1H] =[A_1^-]$; il reste alors : **$pH = pK_a = 3,7$**

3/



L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont dans les proportions stœchiométriques.

Ex. n°4 : (Contrôle 2015 Techniques)

La température des solutions aqueuses est supposée constante et égale à **25 °C**, pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On considère une solution aqueuse **(S_1)** d'une monobase B_1 de concentration $C_1 = 10^{-1}$ mol.L^{-1} et de **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 $pK_a = 9,2$.

2) On réalise le dosage d'un volume $V_B = 10$ mL de la solution **(S_1)**. Puis, on fait le dosage d'un volume $V'_B = 10$ mL d'une solution aqueuse **(S_2)** d'une monobase B_2 de concentration C_2.

Pour chacun des dosages, on utilise une solution aqueuse **(S_A)** d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + C$ de concentration C_A . Sur la **figure 1** sont portées les deux courbes **(1)** et **(2)** des dosages réalisé

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

b- Montrer que $C_2 = C_1$.

3) On s'intéresse au dosage de la solution aqueuse de B_1.

a- Ecrire l'équation de la réaction de dosage de B_1 et vérifier que cette réaction est pratiquemer totale.

b- Préciser, en le justifiant, si le mélange obtenu à l'équivalence est à caractère acide, basiqu ou neutre.

4) Comparer, à l'aide de deux méthodes différentes, les forces des deux bases B_1 et B_2.

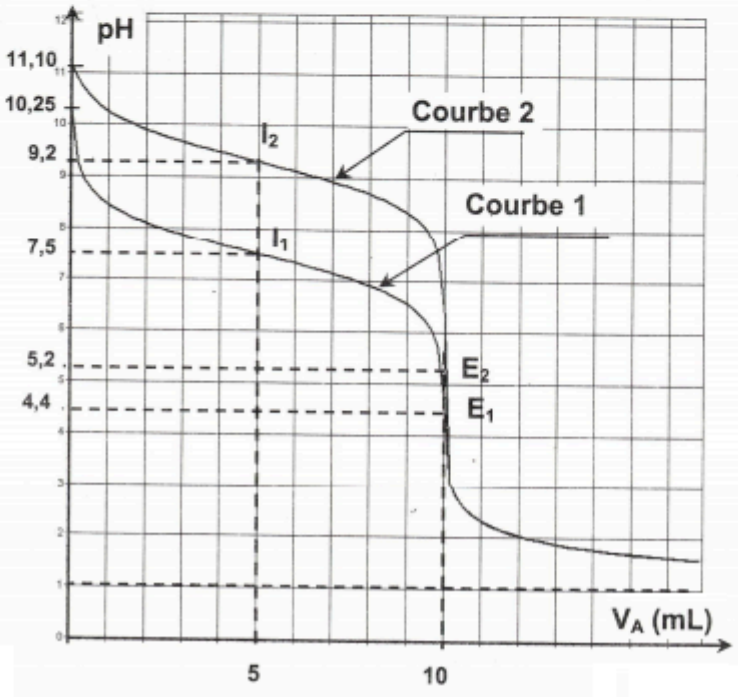


Figure 1

Corrigé

1 – a -

Equation.		B_1 + H_2O ⇄ B_1H^+ + OH^-				
Etat du système	Avancement	Concentration				
Initial	0	C_1	excès		0	$10^{-pKa/2}$
Intermédiaire		$C_1 - y$	excès		y	10^{pH-pKa}
Final		$C_1 - y_f$	excès		y_f	10^{pH-pKa}

$\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}}$ avec $y_{max} = C_1$.

Or, on a : $[OH^-]_f = [OH^-]_{eau} + [OH^-]_{fbase}$; or pour PH > 8, on peut négliger les ions OH- issus de l'ionisation propre de l'eau devant ceux issus de l'ionisation de la base. Donc : $[OH^-]_f \approx [OH^-]_{fbase} = y_f$.

D'où : $\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}} = \frac{[OH^-]}{C_1} = \frac{10^{pH-pKe}}{C_1} = \frac{10^{11,1-14}}{10^{-1}} = 1,26.10^{-2}$. $\tau_f < 1$, donc la base B1 est faible

1 – b –

On a : $Ka = \frac{[B_1]_f.[H_3O^+]_f}{[B_1H^+]_f} = \frac{[B_1]_f.Ke}{[B_1H^+]_f.[OH^-]_f} = \frac{(C_1-y_f).Ke}{y_f^2} = \frac{(1-\tau_f).Ke}{C_1\tau_f^2}$.

A.N. : $Ka = \frac{(1 - 1,26.10^{-2}).10^{-14}}{10^{-1}x(1,26.10^{-2})^2} = 6,22.10^{-10}$; d'où : pKa = - logKa = 9,2

2 – a –

D'après la courbe (2), le pHi =11,1 . C'est le pH de la solution (S_1) . La courbe (2) correspond à la courbe de dosage de la base B_1. Par élimination la courbe (1) correspond au dosage de la base B_2

2 – b –

A l'équivalence acide-base, on a : $C_A.V_{AE} = C_B.V_B$, comme $V_{AE1} = V_{AE2}$ et $V_B = V'_B$ alors $C_1 = C_2$.

3 – a – $B_1 + H_3O^+ \rightarrow B_1H^+ + H_2O$.

On a : $K = \frac{[B_1H^+]_f}{[B_1]_f[H_3O^+]_f} = \frac{1}{Ka} = 10^{pKa} = 109,2 > 104$; donc la réaction de dosage est pratiquement totale.

b – D'après la courbe (2), on a : $pH_{E2} = 4,4 < 7$ à 25°C, donc la solution obtenue à l'équivalence est acide.

4- *1ere méthode :

On a : $C_1 = C_2$ et $pH_{B1} = 11,1 < pH_2 = 10,25$; or à même concentration, la base la plus forte est celle qui a le pH le plus élevée ; donc B_1 est plus forte que B_2.

* 2eme méthode :

Pour les deux bases le volume versé de l'acide à l'équivalence est V_{AE} = 10 mL . A la demi équivalence, le volume versé de l'acide est $V_A = V_{AE}/2$ = 5mL et la valeur du pH = pKa

D'après la courbe (1), pour la base B2, on a : pKa = 7,5 < 9,2 ; or la base la plus forte est celle qui a le pKa le plus élevé; donc ; donc B_1 est plus forte que B_2.

Ex. n°5 : (Contrôle 2017 Maths)

A l'aide d'une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + C\ell^-$) de concentration molaire $C_A = 10^{-1}$ **mol.L^{-1}**, on effectue séparément le dosage d'un volume $V_1 = 20$ **mL** d'une solution aqueuse (S_1) d'hydroxyde de sodium **NaOH** (base forte) de concentration molaire C_1 et d'un volume $V_2 = 20$ **mL** d'une solution aqueuse (S_2) d'ammoniac NH_3 (base faible) de concentration molaire C_2.
Dans chacun de ces deux dosages, on suit à l'aide d'un pH-mètre, l'évolution du **pH** du mélange réactionnel en fonction du volume ajouté V_A de la solution acide (S_A).
Sur la figure **1** de la feuille annexe , sont tracées les courbes traduisant la variation du **pH** en fonction de V_A. Les points **E** et **E'** représentent respectivement les points d'équivalence acido-basique de ($\mathcal{C}$) et ($\mathcal{C}'$).

1) En exploitant les courbes ($\mathcal{C}$) et ($\mathcal{C}'$) :
- **a-** attribuer, en le justifiant, pour chaque courbe de dosage la base correspondante;
- **b-** montrer que $C_1 = C_2 = 10^{-1}$ **mol.L^{-1}** ;
- **c-** préciser le caractère (acide, basique, neutre) du mélange obtenu à l'équivalence pour chaque dosage ;
- **d-** déterminer le pK_a du couple acide/base relatif à l'ammoniac.

2) a- Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondant à chaque dosage.
b- Montrer que ces deux réactions sont totales.

3) A l'aide d'une pipette, on prélève un volume $V_B = 20$ **mL** de la solution (S_2) d'ammoniac de concentration molaire $C_2 = 10^{-1}$ **mol.L^{-1}** qu'on introduit dans un bécher et on lui ajoute un volume V_{eau} d'eau distillée. Ainsi, on prépare une solution (S'_2) plus diluée que la solution (S_2). On dose la solution (S'_2) de volume total V_2', qu'on supposera égal à $V_B + V_{eau}$, par la même solution acide (S_A) que précédemment. On constate que la valeur du **pH** à l'équivalence augmente de **0,35** par rapport à celle obtenue dans le dosage décrit à la **question 1)**. Cependant, le volume de la solution acide ajouté à l'équivalence V_{AE} n'a pas changé.
- **a-** Expliquer pourquoi V_{AE} n'a pas subi de changement.
- **b-** Déterminer la valeur de V_{eau} sachant que le **pH** du mélange réactionnel à l'équivalence pour le dosage de la solution d'ammoniac est donné par la relation suivante : $\mathbf{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$, où **C** est la concentration molaire de l'acide conjugué de l'ammoniac à l'équivalence acido-basique et K_a la constante d'acidité du couple qui lui est associé.

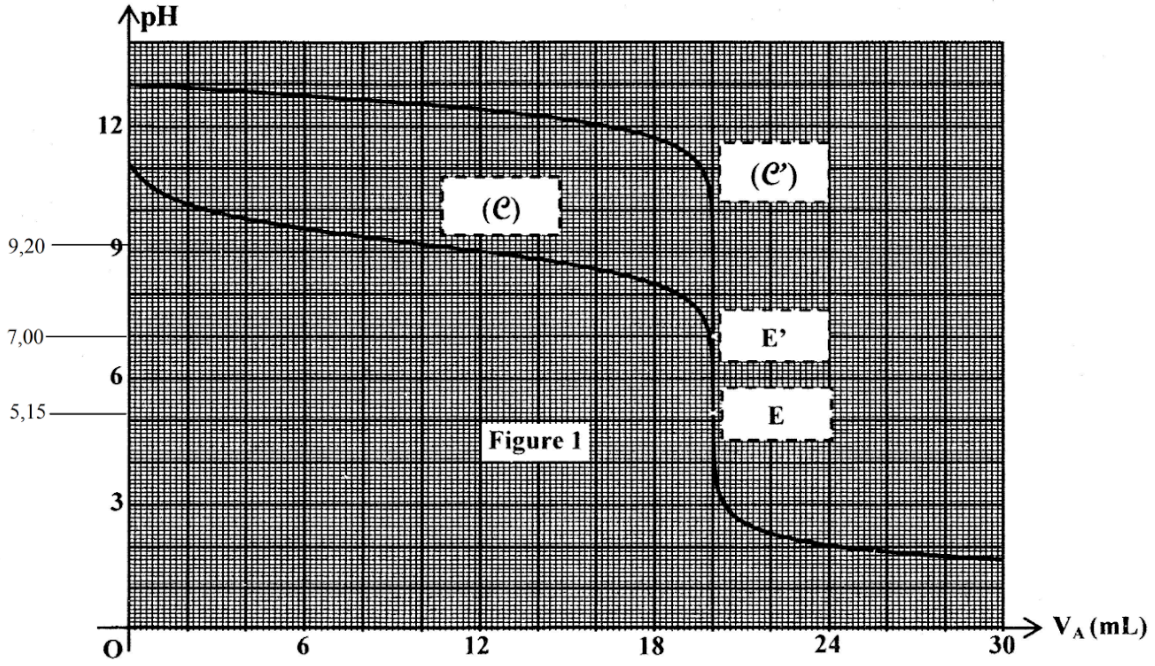


Figure 1

Corrigé

1) a- La courbe ($\mathcal{C}'$) présente un seul point d'inflexion, ce qui correspond à la base forte (hydroxyde de sodium). La courbe ($\mathcal{C}$) correspond à la base faible (ammoniac NH_3) puisqu'elle présente deux points d'inflexion.

1) b- Le volume dosé des deux solutions (S_1) et (S_2) est le même, le volume de la solution acide ajouté à l'équivalence acido-basique est également le même pour les deux dosages d'où $C_1 = C_2 = C_A = 0{,}1\ mol.L^{-1}$.

1) c- Dosage de la solution (S_1) : E' ($V_{E'}$=20 mL; $pH_{E'} = 7$), mélange neutre.
- Dosage de la solution (S_2) : E (V_E = 20 mL ; pH_E = 5,15), mélange acide.

1) d- $pK_a = pH_{E/2}$ (pour $V_A = V_{AE/2} = 10$ mL) = 9,2.

2) a- $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$, $H_3O^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$

2) b- $K_1 = \dfrac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \dfrac{1}{K_e}$ or $K_e = 10^{-14}$ par suite $K_1 = 10^{14}$

$$K_2 = \frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]} = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[H_3O^+][HO^-][NH_3]} = \frac{K_b}{K_e} = \frac{1}{K_a} = 10^{pKa} = 10^{9,2}$$

K_1 et $K_2 >> 10^4$. Les deux réactions de dosage sont totales .

3) a- Après la dilution, la quantité de matière de la base se conserve d'où $C_2V_2 = C_2'V_2'$ ainsi $V_{AE} = V_{AE'}$ donc le volume de la solution acide ajouté pour atteindre l'équivalence reste inchangé suite à la dilution.

3) b- $pH_{E(\text{sans dilution})} = \dfrac{1}{2}(pK_a - \log C)$ et $pH_{E(\text{avec dilution})} = \dfrac{1}{2}(pK_a - \log C')$

A l'équivalence, on a une solution acide, donc le pH augmente suite à une dilution :

$$pH_{E(\text{avec dilution})} = pH_{E(\text{sans dilution})} + \Delta pH_E$$

$$C' = [B_2H^+]'_{éq} = \frac{C_2V_B}{V_B + V_{AE} + V_{eau}} \quad ; \quad C = [B_2H^+]_{éq} = \frac{C_2V_2}{V_2 + V_{AE}} \quad ;$$

$V_B = V_2$ d'où $\log \dfrac{V_2 + V_{AE} + V_{eau}}{V_2 + V_{AE}} = 2\Delta pH_E$ donc $V_{eau} = (V_2 + V_{AE}).(-1 + 10^{2\Delta pH_E})$

or $\Delta p\,H_E = 0{,}35$; $V_2 = 20$ mL et $V_{AE} = 20$ mL

ainsi $V_{eau} = 160{,}5$ mL.

Ex. n°6 : (Principale 2018 Sciences)

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 éthanoïque (CH_3COOH) de concentration molaire C_A ;
- d'une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) de concentration molaire $C_B = 0{,}1\ mol.L^{-1}$.

On réalise les deux expériences suivantes :

expérience 1 : on dose un volume $V_A = 10\ mL$ 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 ($\mathcal{C}_1$) de la **figure 3**.

expérience 2 : à partir de la solution (S_0), on prélève un volume $V_0 = 10\ mL$ auquel on ajoute un volume V_e d'eau pure, on obtient une solution aqueuse (S_1) d'acide éthanoïque 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 ($\mathcal{C}_2$) de la **figure 3**.

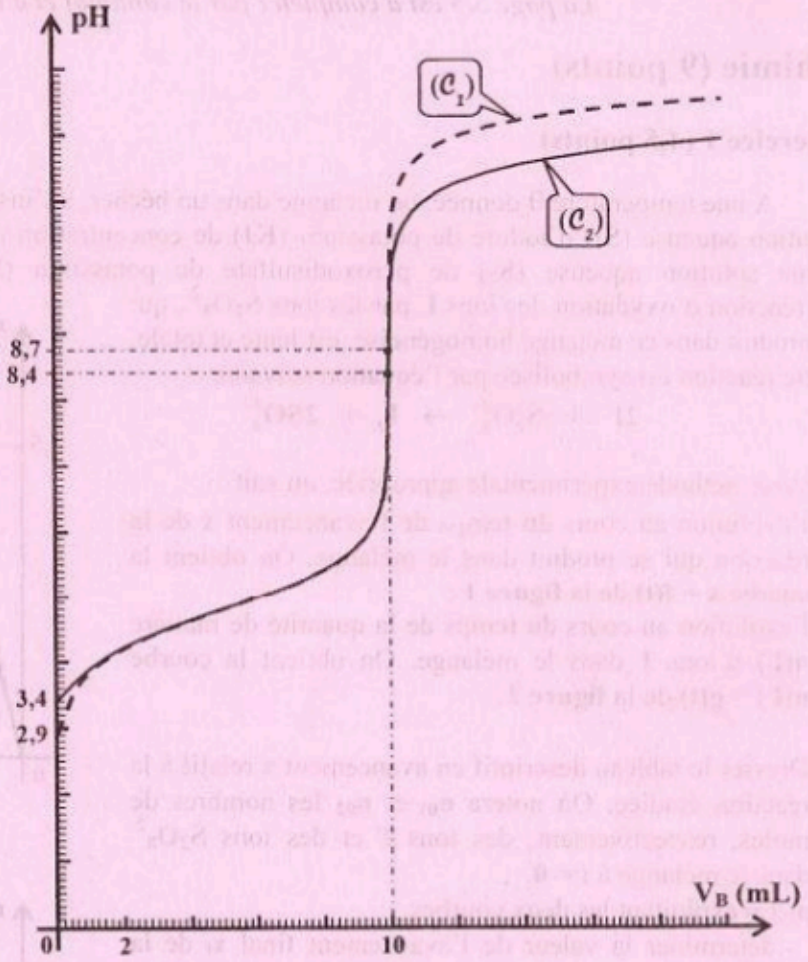


Figure 3

1) Le volume V_{BE} de la solution (S_B) ajouté pour atteindre l'équivalence étant $V_{BE} = 10\ mL$. Justifier le fait que ce volume reste inchangé dans **l'expérience 2**.
2) En exploitant les courbes de la **figure 3** :
   - **a-** justifier que l'acide éthanoïque est un acide faible ;
   - **b-** déterminer la valeur du pK_a (CH_3COOH / CH_3COO^-).
3) Déterminer la valeur de la concentration molaire C_A.
4) On désigne par τ_f, le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
   - **a-** Vérifier que l'acide éthanoïque est faiblement ionisé dans la solution (S_0) ($\tau_f \leq 0{,}05$).
   - **b-** Montrer alors que le **pH** de la solution (S_0) s'écrit : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$.
   - **c-** On suppose que l'acide éthanoïque 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 dans **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 calculs et sans avoir recours à la méthode des tangentes parallèles, justifier que la valeur **8,4** du **pH** correspond à pH_{E_2}.

Corrigé

1) La quantité de matière initiale de l'acide n'a pas changé suite à la dilution.

2) a- Chacune des deux courbes présente deux points d'inflexion, donc il s'agit du dosage d'un acide faible par une base forte ⇒ l'acide éthanoïque est un acide faible.

b- A la demi-équivalence : $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$, $pH = pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$

3) $C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

4)

a- $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{-2,9}}{0,1} = 1,25.10^{-2} \Rightarrow \tau_f \leq 0,05 \Rightarrow$ l'acide éthanoïque est faiblement ionisé dans la solution (S_0)

b- $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$.

c- $C'_A = 10^{pK_a - 2pH'} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

avec pH' = 3,4

$C'_A = \frac{C_A V_A}{V_A + V_e} \Rightarrow V_e = 9V_A = 90 \text{ mL}$

5)

a- A l'équivalence on obtient une solution aqueuse d'éthanoate de sodium qui contient les ions inertes Na^+ et les ions CH_3COO^-. CH_3COO^- est une base faible qui régénère dans l'eau OH^- qui confère au mélange le caractère basique.

b- A l'équivalence, le milieu est basique. La dilution diminue le pH d'une solution basique donc : $pH_{E1} > pH_{E2}$

$pH_{E1} = 8,7$

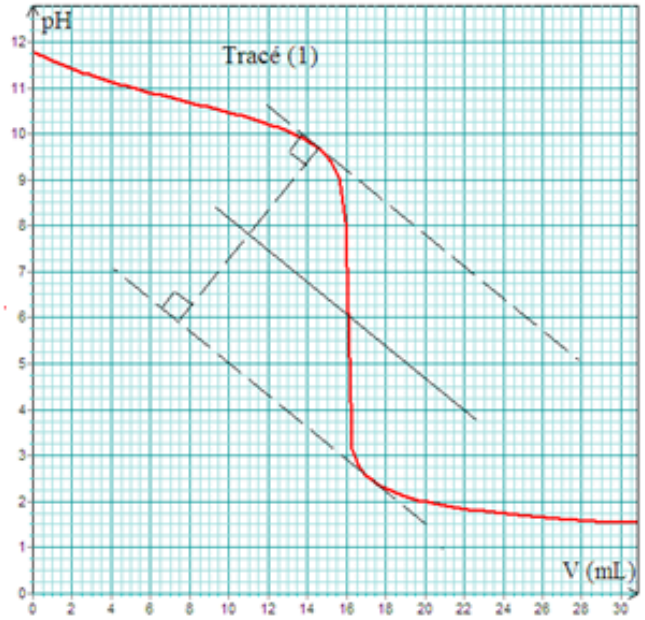
$pH_{E2} = 8,4$

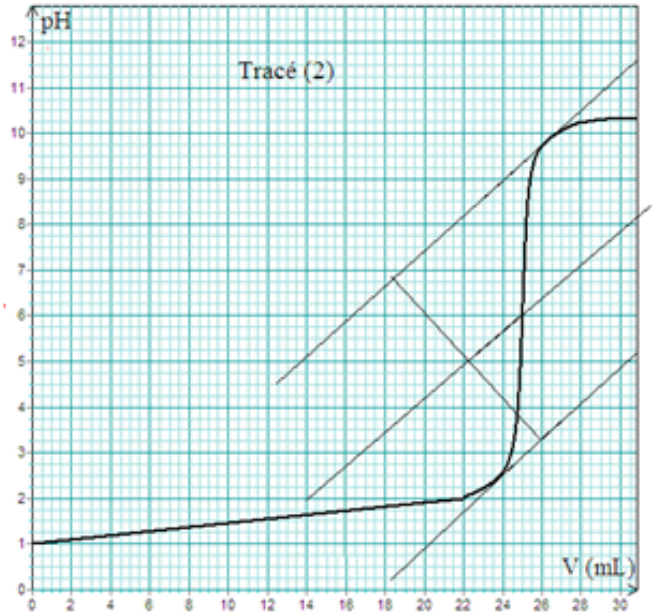
Ex. n°7 : (Bac Blanc)

Afin de déterminer le pKa du couple $C_2H_5NH_3^+/ C_2H_5NH_2$, au cours d'une séance de travaux pratiques, deux groupes d'élèves font réagir entre elles deux solutions aqueuses l'une d'éthylamine $C_2H_5NH_2$ et l'autre de chlorure d'hydrogène HCl de concentration $C_A = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

A l'aide d'une burette graduée, ils versent progressivement l'une des solutions dans un volume V = 20 mL de l'autre placée dans un bécher et ils mesurent les différentes valeurs prises par le pH de la solution ainsi obtenue afin de tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume versé.

Le premier groupe obtient le tracé (1) et le second groupe obtient le tracé (2).





1/ a) Pour chaque groupe, à partir des deux tracés, identifier la solution introduite par petites fractions à l'aide de la burette graduée dans le prélèvement placé dans le bécher.

b) Lequel des deux groupes a manipulé correctement.

2/ a) Pour chaque groupe déterminer les coordonnées du point d'équivalence.

b) Comparer les résultats trouvés et dire si ceci est prévisible ou non ? Justifier.

c) Déterminer la concentration C_B de la solution d'éthylamine.

3/ a) A partir de la courbe qui convient, déterminer, en justifiant la réponse, la constante d'acidité du couple $C_2H_5NH_3^+/ C_2H_5NH_2$.

b) Préciser les propriétés de la solution obtenue à la demi-équivalence.

c) Citer deux applications de ce type des solutions.

4/ a) Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction de dosage.

b) Montrer qu'il s'agit d'une réaction totale.

c) Interpréter le caractère acide de la solution obtenue à l'équivalence.

Corrigé

1/ a) La courbe du tracé (1) est décroissante, donc le premier groupe a placé la solution de base faible $C_2H_5NH_2$ dans le bécher et la solution d'acide fort HCl dans la burette graduée.
La courbe du tracé (2) est croissante, donc le second groupe a placé la solution d'acide fort HCl dans le bécher et la solution de base faible $C_2H_5NH_2$ dans la burette graduée.

b) Le premier groupe a manipulé correctement car il faut placer la base faible à titrer dans le bécher et la solution titrée d'acide fort dans la burette graduée.

2/ a) D'après la méthode des tangents parallèles les coordonnées du point d'équivalence :
- pour le premier groupe, sont : $pH_{E1} = 6$ et $V_{BE} = 16$ mL.
- pour le second groupe, sont : $pH_{E1} = 6$ et $V_{BE} = 25$ mL.

b) Les deux groupes d'élèves ont trouvé le même pH à l'équivalence ; ceci est prévisible car à l'équivalence l'acide et la base sont mélangés dans les proportions stœchiométriques et on a utilisé les mêmes solutions d'acide et de base.

c) A l'équivalence, pour le premier dosage, on a : $C_B = \dfrac{C_A V_{E_1}}{V} = \dfrac{1{,}0.10^{-1} \text{ x } 16}{20} = 8{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
On constate que les deux groupes trouvent la même valeur de C_B.

3/ a) Pour le mélange du premier groupe, à la demi-équivalence, on a : $V_A = ½\ V_{AE} = 8$ mL
et $[C_2H_5NH_2]_f = [C_2H_5\ NH_3^+]_f$ d'où : $Ka = [H_3O^+]_{f½E}$; soit : $pKa = pH_{½E} = 10{,}7$.

b) A la demi-équivalence on obtient une solution tampon : c'est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide de base ou de l'eau.

c) Les solutions tampons sont utilisées :
- pour étalonner les pH-mètres ;
- dans les milieux biologiques : le pH du sang est maintenu à 7,35 essentiellement par le tampon bicarbonate.

4/ a) La réaction de dosage est symbolisée par l'équation : $C_2H_5NH_2 + H_3O^+ \rightarrow H_2O + C_2H_5NH_3^+$.

b) D'après la loi d'action de masse : $K = \Pi_{éq.dyn} = \dfrac{[C_2H_5NH_3^+]}{[C_2H_5NH_2].[H_3O^+]} = 1/Ka = 10^{pKa} = 10^{10,7} > 10^4$; donc il s'agit d'une réaction totale.

c) A l'équivalence, on obtient une solution aqueuse d'ions inertes Cl^- et d'acide faible $C_2H_5NH_3^+$ qui réagit partiellement avec l'eau pour nous donner des ions selon l'équation : $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C_2H_5NH_3^+$; d'où $[H_3O^+]_{fE} > [OH^-]_{fE}$.

Ex. n°8 : (Concours réorientation 2018 Sfax)

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

Dans le laboratoire d'un lycée, on dispose d'une bouteille de solution d'acide chlorhydrique commerciale où sont notées sur l'étiquette les indications suivantes :

- acide chlorhydrique **37 %**;
- masse molaire : $M(HCl) = 36,5\ g.mol^{-1}$;
- masse volumique : $\rho_0 = 1190\ g.L^{-1}$.

On se propose de déterminer la concentration molaire C_0 de cette solution notée S_0 à l'aide d'un titrage par suivi pH-métrique et de vérifier le pourcentage massique mentionné sur l'étiquette de la bouteille.

1- La solution S_0 étant trop concentrée pour être titrée par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on prépare par dilution une solution **100** fois moins concentrée (on note S_1 la solution obtenue et C_1 sa concentration molaire). On dispose pour cela de la verrerie suivante :

- Eprouvettes : 5 mL ; 10 mL ; 25 mL ; 50 mL ; 100 mL
- Pipettes jaugées : 1,0 mL ; 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL
- Fioles jaugées : 150,0 mL ; 200,0 mL ; 250,0 mL ; 500,0 mL

Décrire le protocole expérimental permettant de réaliser la dilution le plus précisément en choisissant dans cette liste la verrerie la plus appropriée pour l'effectuer.

2- Afin de déterminer la valeur de la concentration C_1 de la solution diluée S_1, on prélève un volume $V_1 = 10,0\ mL$ de cette solution que l'on dose par une solution aqueuse S_B d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration molaire $C_B = 5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$. On mesure, à l'aide d'un pH-mètre, le **pH** au fur et à mesure de l'addition de la solution basique. On peut alors tracer la courbe d'évolution du **pH** en fonction du volume V_B de la solution basique ajoutée, à l'aide d'un logiciel approprié.

On détermine graphiquement le point d'équivalence **E** et on trouve les coordonnées suivantes :

- volume de solution d'hydroxyde de sodium, versé à l'équivalence : V_{BE} = **24,2 mL** ;
- pH à l'équivalence : $pH_E = 7$.

a- Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour effectuer ce dosage, en indiquant les noms des récipients utilisés et les réactifs qu'ils contiennent.

b- Ecrire l'équation de la réaction de dosage. Montrer que cette réaction est totale.

c- Définir l'équivalence acido-basique.

d- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique diluée S_1.
En déduire la concentration molaire C_0 de la solution d'acide chlorhydrique concentrée S_0.

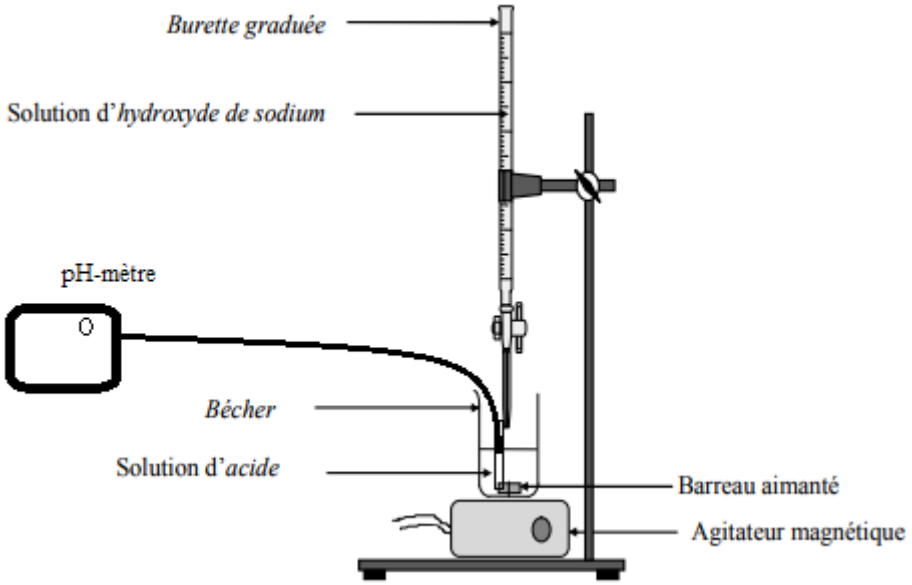
e- Calculer le pourcentage massique, noté **p**, d'acide chlorhydrique présent dans la solution S_0.
Ce résultat est-il cohérent avec l'indication de l'étiquette de la bouteille commerciale ?

NB : Le pourcentage massique **p** de la solution S_0 représente la masse d'acide chlorhydrique dissous dans **100 g** de cette solution.

Corrigé

1/ Pour diluer 100 fois la solution (So), il faut que la capacité V de la fiole soit 100 fois le volume Vo à prélever de (So) à l'aide de la pipette jaugée. Donc il faut prélever un volume Vo=5mL à l'aide d'une pipette jaugée de 5mL et on l'introduit dans une fiole jaugée de capacité V=500mL. On ajoute de l'eau distillée au ¾ environ de la capacité de la fiole et on agite ; puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on agite.

2/ a)



b– $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$

$$K = \frac{1}{[OH^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \quad (K>10^4),\ \text{donc la réaction est totale.}$$

c- L'équivalence acido-basique est l'état du système pour lequel l'acide et la base sont en proportions stoechiométriques.

d- On a : $C_1 = C_B.V_{BE}/V_1 = 5.10^{-2}x24{,}2.10^{-3}/10.10^{-3} = 0{,}121$ mol.L^{-1}.

- Co = 100 C_1 = 12,1 mol.L^{-1}.

e- Pour mo = 100g de (So), on a :

m(HCl) = n(HCl).M(HCl) = Co.V(HCl).M(HCl) = Co.M(HCl).mo /ρo = 12,1 x 36,5 x 100 /1190 = 37,1 g.

Donc : p = 37,1 % qui est pratiquement 37%.

Ex. n°9 : (Principale 2013 Maths)

On considère, à la température de **25°C**, *deux solutions basiques* S_1 *et* S_2 *de même concentration* C_B. S_1 *est une solution aqueuse d'une monobase* B_1 *et* S_2 *une solution aqueuse d'une monobase* B_2.
On dose séparément un même volume $V_B = 10\ mL$ *de chacune des solutions* S_1 *et* S_2 *par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire* C_A *et de* $pH = 2,3$. *L'équivalence acido-basique est obtenue, dans les deux cas, par l'ajout d'un volume d'acide égal à* **20 mL**.
Le tableau suivant rassemble les résultats de quelques mesures, avec V_A *le volume d'acide ajouté :*

V_A (mL)		0	10	20	40
pH	Solution S_1	10,6	9,2	5,5	2,7
	Solution S_2	12,0	11,5	7,0	2,7

1-a- *Comparer les forces des deux bases* B_1 *et* B_2.
b- *Déterminer la concentration molaire* C_A *de la solution d'acide chlorhydrique.*
c- *Déterminer la concentration molaire* C_B *des deux solutions basiques.*
2-a- *Sachant que l'une des deux bases est forte, identifier cette base par deux méthodes différentes.*
b- *Déterminer le* pK_a *du couple associé à la base faible.*
c- *Identifier la base faible parmi celles proposées dans le tableau suivant :*

Couple acide - base	$C_5H_5NH^+ / C_5H_5N$	NH_4^+ / NH_3	$C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2$
pK_a	5,4	9,2	10,8

d- *Ecrire l'équation bilan de la réaction de la base faible par l'acide chlorhydrique.*
3-a- *Préciser le nom et la propriété de la solution obtenue par l'ajout, à la solution de base faible, d'un volume d'acide* $V_A = 10\ mL$.
b- *Justifier la valeur du* **pH** *obtenue suite à l'ajout d'un volume* $V_A = 40\ mL$ *d'acide à chacune des solutions* S_1 *et* S_2. *On donne* $K_e = 10^{-14}$ *à* **25°C**.

Corrigé

1-a A égale concentration, la base la plus forte est celle dont la solution a le pH le plus grand. B_2 est plus forte que B_1 (pH_{S2} est supérieur à pH_{S1}).

b L'acide chlorhydrique est un acide fort $\Rightarrow$ $\mathbf{pH = -\log C_A}$;
$C_A = 10^{-pH} = 10^{-2,3} = 5.10^{-3} mol.L^{-1}$.

c A l'équivalence, on a : $\mathbf{C_A V_{AE} = C_B V_B}$ $\Rightarrow$ $\mathbf{C_B = C_A V_{AE} / V_B}$
Application numérique : $\mathbf{C_B} = 10^{-2} mol.L^{-1}$.

2-a **Méthode 1 :** pour le cas d'une base forte $\mathbf{pH = pKe + \log C_B}$;
pH = 14 - 2 = 12 $\Rightarrow$ B_2 est la base forte.
Méthode 2 : A l'équivalence, on a : pH_E du milieu réactionnel est égal à 7, à 25°C.
On est dans le cas d'un dosage d'un acide fort (l'acide chlorhydrique) par une base Forte $\Rightarrow$ B_2 est la base forte.

b la demi-équivalence, on a pH = pKa = 9,2.

c **pKa = 9,2** caractérise le couple $\mathbf{NH_4^+ / NH_3}$ $\Rightarrow$ ainsi $\mathbf{B_1}$ **est** $\mathbf{NH_3}$

d L'équation bilan est $\mathbf{NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O}$

3-a Solution tampon, caractérisée par un pH pratiquement constant pour le cas d'un ajout modéré d'eau, d'acide ou de base.

b le pH est pratiquement celui de la solution de concentration $\mathbf{C'_A}$ formée des 20 mL d'acide chlorhydrique utilisé après l'équivalence dans un volume de 50 mL .

$$\mathbf{C'_A} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_A (V_A - V_{AE})}{V_A + V_B} = \frac{5.10^{-3} x (40 - 20).10^{-3}}{(40 + 10).10^{-3}} = \mathbf{2.\ 10^{-3}}\ mol.L^{-1}$$

pH' = -log $\mathbf{C'_A}$ =2,7

Ex. n°10 : (Principale 2013 Techniques)

Toutes les solutions sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$.
Sur l'étiquette d'une bouteille de vinaigre commercial on lit, entre autres renseignements, «**vinaigre à 8°**». Cela signifie que **100 g** de ce vinaigre renferment **8 g** d'acide éthanoïque CH_3COOH.
On considère que le vinaigre commercial est une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire C_0.
On désire déterminer, au cours d'une séance de TP, le degré d'acidité de ce vinaigre et de le comparer à la valeur indiquée sur l'étiquette. Pour cela, on dose le vinaigre par une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium **NaOH** de concentration molaire $C_B = 10^{-2}$ **mol.L**$^{-1}$.

1- Le vinaigre commercial étant trop concentré pour être dosé par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue alors **100 fois**. On obtient ainsi une solution diluée (S_1) d'acide éthanoïque de concentration C_1.
Choisir dans la liste ci-dessous, la verrerie la plus appropriée pour préparer **1 L** de solution (S_1).

- Fiole jaugée : **1 L**
- Erlenmeyer : **1 L**
- Eprouvettes graduées : **10 mL ; 20 mL**
- Pipettes jaugées : **10 mL ; 20 mL**

2- On prélève un volume $V_1 = 10$ **mL** de la solution (S_1) que l'on dose avec la solution (S_B), en présence d'un indicateur coloré approprié : la phénolphtaléïne (zone de virage : **8,2 - 10,0**). L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution (S_B) d'hydroxyde de sodium versé est égal à $V_{BE} = 13,5$ **mL**.

a- La solution obtenue à l'équivalence est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier.
b- En déduire la nature (fort ou faible) de l'acide éthanoïque. Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

c- Ecrire l'équation chimique de la réaction du dosage effectué, et montrer qu'elle est totale.
d- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S_1). En déduire la valeur de C_0.
e- Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Le résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

Données :

- masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,01$ **kg.L**$^{-1}$
- masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60$ **g.mol**$^{-1}$
- constante d'acidité du couple (acide éthanoïque /ion éthanoate) : $K_a = 1,58.10^{-5}$.

Corrigé

1- Pipette jaugée de 10 mL et fiole jaugée de 1L.

2-a $pH_E \in [8,2; 10] \Longrightarrow$ la solution obtenue à l'équivalence est basique.

b La solution obtenue à l'équivalence est basique d'où l'acide éthanoïque est faible.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

c

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} = \frac{Ka}{Ke} = 1,58.10^9 > 10^4$$ d'où la réaction est totale.

d

$$C_1V_1 = C_BV_{BE} \Longrightarrow C_1 = \frac{C_BV_{BE}}{V_1}$$; A.N: $C_1 = 1,35.10^{-2}$ mol.L^{-1}

$C_0 = 100.C_1$ soit $C_0 = 1,35$ mol.L^{-1}.

e La masse d'acide éthanoïque dans 100g de vinaigre est: $m = C_0.M.V$, avec V: volume correspondant à 100g de vinaigre.

AN: $m = C_0.M.\frac{m}{\rho} = 1,35.10^{-2} \times 60 \times \frac{100}{1010} \approx 8,02g$.

Le degré d'acidité du vinaigre est de 8,02°. Ce résultat est en accord avec l'indication de l'étiquette.

L'indicateur coloré est convenable à un dosage acide-base si sa zone de virage contient le pH de l'équivalence.

Ex. n°11 : (Principale 2017 Techniques)

Toutes les solutions sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$.
On dispose, au laboratoire de chimie, d'un volume V_B = **500 mL** d'une solution aqueuse **(S_B)** de concentration molaire C_B, obtenue par dissolution dans l'eau distillée d'une masse **m** d'hydroxyde de sodium **NaOH** (base forte).
Au cours d'une séance de travaux pratiques, deux groupes d'élèves sont chargés de déterminer la valeur de la masse **m**. Pour y parvenir, le premier groupe procède à un dosage acido-basique, alors que le deuxième groupe opte pour la mesure du **pH** de la solution **(S_B)**.

I- Dosage acido-basique

A un volume V_1 = **20,0 mL** de la solution **(S_B)**, les élèves du premier groupe ajoutent progressivement, en présence d'un indicateur coloré approprié, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène **HCℓ** (acide fort) de concentration molaire $C_A = 4.10^{-2}$ **mol.L^{-1}**. L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution de chlorure d'hydrogène ajouté est V_E = **12,5 mL**.

1- **a-** Ecrire l'équation de la réaction du dosage effectué et vérifier qu'elle est totale.

b- Déterminer la valeur de C_B. En déduire celle de **m**. On donne : M_{NaOH} = **40 g.mol^{-1}**.

2- Au laboratoire, on dispose des indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	Zone de virage
Phénolphtaléine	**8,2 – 10,0**
Bleu de bromothymol	**6,0 – 7,6**
Hélianthine	**3,2 – 4,4**

Les élèves de ce groupe choisissent d'utiliser le bleu de bromothymol; ils jugent que c'est l'indicateur coloré le plus approprié à ce dosage.

a- Préciser le rôle d'un indicateur coloré lors d'un dosage acido-basique.

b- Justifier le choix des élèves.

II- Mesure du pH de la solution (S_B)

1- Les élèves du deuxième groupe prélèvent un volume V_2 = **10,0 mL** de la solution **(S_B)** et à l'aide d'un pH-mètre, ils mesurent le **pH** de cette solution. La valeur trouvée est pH_B = **12,4**.

a- Rappeler l'expression du **pH** d'une solution aqueuse de base forte en fonction de sa concentration molaire C_B.

b- Montrer que le **pH** de la solution **(S_B)** s'exprime, en fonction de **m**, par la relation : $pH_B = 12,7 + \log m$.

c- En déduire la valeur de **m**.

2- Par mégarde, l'un des élèves de ce groupe ajoute au volume V_2 précédent, un volume V_e d'eau distillée; suite à cette dilution, il constate que la valeur du **pH** de la solution obtenue diffère de **0,8** de celle du **pH** de la solution **(S_B)**.

a- Préciser, en le justifiant, si cette variation de **pH** correspond à une augmentation ou une diminution.

b- Déterminer la valeur de V_e.

Corrigé

I-

1- a- $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$

$$K = \frac{1}{[OH^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \quad (K>10^4),$$ donc la réaction est totale.

b – A l'équivalence: $C_B V_1 = C_A V_E \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_E}{V_1}$; A.N: $C_B = 2{,}5.10^{-2}$ mol.L^{-1}

$$n_B = C_B V_B = \frac{m}{M_{NaOH}} \Rightarrow m = C_B V_B M_{NaOH} \; ; \quad \text{A.N: } m = 0{,}5 \text{ g}$$

2- a- Repérer l'équivalence acido-basique.

b- Lors d'un dosage d'une base forte par un acide fort, la solution obtenue à l'équivalence est neutre ($pH_E = 7$).

$6{,}0 < pH_E < 7{,}6$; donc le BBT est l'indicateur le plus approprié à ce dosage.

II- 1- a- $pH = 14 + \log C_B$

b- $pH_B = 14 + \log C_B$, avec $C_B = \frac{m}{M_{NaOH} V_B}$

$\Rightarrow pH_B = 14 + \log(m) - \log(V_B . M_{NaOH})$; soit : $pH_B = 12{,}70 + \log(m)$

c- $m = 10^{(pH_B - 12{,}7)}$; A.N: m = 0,5 g

2- a- Il s'agit d'une diminution. En effet, la dilution d'une solution basique entraine la diminution de son pH.

b- Avant dilution: $pH = 14 + \log C_B$

après dilution: $pH' = 14 + \log C'_B = 14 + \log \frac{C_B V_2}{V_2 + V_e}$

$$pH - pH' = \log C_B - \log \frac{C_B V_2}{V_2 + V_e} = \log \frac{V_2 + V_e}{V_2} = \log\left(1 + \frac{V_e}{V_2}\right)$$

Soit: $V_e = (10^{pH-pH'} - 1).V_2$ A.N: $V_e = 53{,}1$ mL

Ex. n°12 : (Contrôle 2016 Sciences)

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 $C_B = 0{,}02\ mol.L^{-1}$, à un volume $V_A = 20\ mL$ d'une solution S d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $C_A = 0{,}01\ mol.L^{-1}$ 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, 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 éthanoïque 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.

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

3- a) Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'acide éthanoïque 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 $V_A = 20\ mL$ 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: $pH'_0 = 3{,}7$.

On suppose que l'acide éthanoïque de concentration C_A demeure faible et que son **pH** vérifie la relation : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$.

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 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.

Corrigé

1- Le pH initial correspond à $V_E = 0$ par suite $pH_0 = 3,4$.
$pH_0 = 3,4 > -\log C_A = 2$ d'où la concentration de $H_3O^+ < C_A$ ainsi la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau n'est pas totale, il s'agit alors d'un acide faible.

2- a) L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont dans les proportions stœchiométriques.

b) A l'équivalence acido-basique : $C_AV_A = C_BV_{BE}$ or $C_A = \frac{1}{2}C_B$ par suite $V_{BE} = \frac{1}{2}V_A = 10$ mL

ainsi le point d'équivalence correspond au point **L**.

La demi-équivalence acido-basique s'obtient pour $V_{BE_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2}V_{BE} = 5$ mL ce qui correspond au point **J** du tableau.

c) $pK_a = pH_{E_{\frac{1}{2}}}$ (pour $V_{BE_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2}V_{BE} = 5\,mL$) $= 4,8$.

3- a) L'équation de la réaction de dosage: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}[OH^-]_{éq}} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}[OH^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}} = \frac{K_a}{K_e}$$

$$K = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pK_e}} = 10^{pK_e - pK_a}$$ or $pK_e = 14$ et $pK_a = 4,8$ d'où $K = 10^{9,2}$

$K >> 10^4$ donc la réaction est totale.

b) A l'équivalence la totalité de l'acide CH_3COOH est transformée en base conjuguée CH_3COO^- qui est une base faible d'où le caractère basique du mélange obtenu à l'équivalence.

4- a) $pH_0 = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$ et $pH'_0 = \frac{1}{2}(pK_a - \log C'_A)$ ainsi $pH'_0 - pH_0 = \frac{1}{2}\log\frac{C_A}{C'_A}$ or

$\frac{C_A}{C'_A} = \frac{V_A + V_e}{V_A} = 1 + \alpha$ par suite $\log(1+\alpha) = 2(pH'_0 - pH_0)$ donc $\alpha = 10^{2(pH'_0 - pH_0)} - 1$ il vient

$V_e = V_A(-1 + 10^{2(pH'_0 - pH_0)})$ or $pH'_0 = 3,7$ et $pH_0 = 3,4$

ainsi $V_e \approx 60$ mL.

b) - A l'équivalence : Avant dilution : $C_AV_A = C_BV_{BE}$
Après dilution : $C_A'V_A' = C_BV'_{BE}$
Au cours de la dilution, le nombre de moles de l'acide ne change pas d'où $C_AV_A = C_A'V_A'$ ainsi $V_{BE} = V_{BE'}$ donc le volume de la base ajoutée pour atteindre l'équivalence reste inchangé au cours de la dilution.
- A la demi-équivalence, $pH = pK_a$ = cte ainsi ce pH reste inchangé.
- Le pH à l'équivalence est celui d'une solution basique plus diluée (de concentration plus petite que celle avant dilution) ainsi ce pH subit une diminution.

Ex. n°13 : (Concours réorientation Monastir 2014)

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

Le tableau ci- dessous donne quelques valeurs de pH obtenues lors du dosage de **20mL** de solutions acides (respectivement acide éthanoïque et acide méthanoïque) de même concentration $C_A=10^{-1}$**mol.L**$^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 10^{-1}$ **mol.L**$^{-1}$.

Volume V_B d'hydroxyde de sodium (en mL)	pH de la solution initialement d'acide éthanoïque (S_1)	pH de la solution initialement d'acide méthanoïque (S_2)
0	**2,90**	**2,40**
10	**4,80**	**3,80**
20	**8,75**	**8,25**

1) Justifier que la comparaison des pH initiaux des solutions (S_1) et (S_2) permet de comparer les forces relatives des acides étudiés.

2) Déterminer le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé pour obtenir l'équivalence acido-basique, pour chacun des deux dosages.

3) Déterminer le pKa de chacun des couples CH_3-COOH / CH_3-COO^- et HCOOH / $HCOO^-$. Justifier que les valeurs trouvées confirment la comparaison faite en **1)**.

4)

a- Justifier le caractère acide ou basique des solutions (S_1) et (S_2) à l'équivalence.

b- Justifier que la comparaison des pH au point d'équivalence dans les dosages précédents, permet de connaître le plus faible des deux acides CH_3COOH et HCOOH.

5) Au-delà de l'équivalence, les pH de deux solutions tendent vers la même valeur. Expliquer pourquoi.

6) Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute un volume **Ve =20 mL** d'eau pure aux **20 mL** de la solution aqueuse de l'acide éthanoïque contenue dans le bécher et on refait le dosage par la même base que précédemment.

a-Préciser, en le justifiant, si à la suite de cette dilution chacune des valeurs de mesures suivantes : reste inchangé, subit une augmentation ou une diminution.

- Le volume de la solution basique ajoutée pour atteindre l'équivalence.
- Le pH du mélange réactionnel à la demi-équivalence.
- Le pH initial de la solution aqueuse d'acide.
- Le pH à l'équivalence.

b-Déterminer les nouvelles valeurs de mesures effectuées.

Corrigé

1- A concentrations molaires égales, la solution acide dont le pH est le plus faible renferme l'acide le plus fort. Il s'en suit que l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque.

2- L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs sont mélangés en proportions stoechiométriques. On a : $C_A.V_A = C_B.V_{BE}$

Il vient : $V_{BE} = \frac{C_A.V_A}{C_B} = \frac{0,1.20}{0,1} = 20$ mL.

3- A la demi équivalence ($V_B = \frac{V_{BE}}{2} = 10$ mL) , pH = pKa

- Pour le couple CH_3COOH / CH_3COO^- , pKa = 4.8,
- Pour le couple $HCOOH / HCOO^-$, $pK_a = 3,8$.

L'acide le plus fort est celui qui possède le pKa le plus faible : HCOOH est plus fort que CH_3COOH.

4- a. On étudie le caractère basique de chacune des solutions obtenues à l'équivalence :
Le mélange obtenu est une solution ($Na^+ + A^-$) ; A^- etant CH_3COO^- pour la 1ère solution et $HCOO^-$ pour la 2ème solution :
- l'ion Na^+ est un ion indifférent
- l'ion A^- présent en solution est une base faible plus forte que l'eau ; il réagit avec l'eau en libérant des ions OH^- selon le schéma $A^- + H_2O <==> AH + OH^-$

donc apport d'ions OH^- et $pH_E > 7$.

b. On compare les bases conjuguées des acides faibles CH_3COOH et HCOOH.
On a $pH_{E1} > pH_{E2}$

Donc l'ion CH_3COO^- (base conjuguée de l'acide CH_3COOH) est une base plus forte que l'ion $HCOO^-$ (base conjugué de l'acide HCOOH).
A l'équivalence , la solution dont le pH_E est le plus grand renferme la base la plus forte.
La base CH_3COO^- est plus forte que la base $HCOO^-$.
L'acide CH_3COOH est plus faible que l'acide HCOOH.

5. Après l'équivalence,les mélanges obtenus sont des solutions diluées :
- soit de Na^+ et CH_3COO^- (pour la 1ère solution),
- soit de Na^+ et $HCOO^-$ (pour la 2ème solution)),

dans lesquelles s'accumulent les ions hydroxyde OH^- apportés par la solution d'hydroxyde de sodium .
On admet que le pH est imposé par la concentration des seuls ions hydroxyde OH^- apportés par la base forte . (pH tend vers $14 + \log C_B$)
les pH des deux solutions seront pratiquement confondus au delà de l'équivalence.

6-a-le volume V_{BE} reste inchangé.*(on a la même quantité de matiere à doser)*
-le pH du mélange réactionnel à la demi-équivalence. reste inchangé.*(la dilution sans effet)*
-le pH initial de la solution aqueuse d'acide. subit une augmentation.*(la dilution augmente pH_i)*
-le pH à l'équivalence. subit une diminution *(la dilution tend le pH_E vers 7)*

b- le volume V_{BE} =20mL
-le pH du mélange réactionnel à la demi-équivalence = pKa (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8.

- $pHi' = \frac{1}{2}(pKa - \log C')$ avec $C' = \frac{CaVa}{Va+Ve}$ $\leftrightarrow$ **pH'$_i$**=3,05
- $pH'_E = \frac{1}{2}(pKa + pKe + \log C'_{A^-})$ avec $C'_{A^-} = \frac{CaVa}{Va+Ve+VbE}$ $\leftrightarrow$**pH'$_E$**= 8.65

Ex. n°14 : (Concours réorientation Sfax 2017)

L'aspirine est un médicament prescrit à faible dose, pour ses propriétés anticoagulantes, de manière préventive pour diminuer le risque de formation de caillots sanguins responsables des accidents vasculaires cérébraux (AVC). On trouve l'aspirine sous diverses formulations (comprimés simples ou effervescents, poudre, suppositoires...). Elle est active lorsqu'elle est passée dans le sang du patient donc après avoir traversé les parois lipidiques des cellules de l'estomac ou de l'intestin.

La molécule d'aspirine ou acide acétylsalicylique a pour formule brute $C_9H_8O_4$ et possède une base conjuguée, l'ion acétylsalicylate. Le pK_a du couple acide/base ainsi constitué est égal à 3,5.

1- Le pH d'une solution aqueuse S d'acide acétylsalicylique de concentration molaire $C = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1} vaut 2,9.

a- Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide acétylsalicylique et l'eau. Donner le symbole de chacun des deux couples acide/base mis en jeu.

b- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de cette réaction dans la solution S en fonction de C et pH. Préciser, en le justifiant, la qualification (totale ou limitée) de la transformation étudiée.

2- a- Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate. En déduire la relation entre le pK_a de ce couple et le pH du milieu dans lequel il se trouve.

b- On considère qu'une espèce chimique est prédominante devant une autre espèce chimique si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de l'autre espèce chimique.

b_1- Lors de la digestion, la valeur du pH de l'estomac vaut environ 2. Préciser la forme prédominante (acide ou basique) du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate dans le milieu stomacal. Justifier la réponse.

b_2- L'aspirine peut se trouver sous forme de suppositoire. La valeur du pH de la paroi intestinale étant d'environ 8, le médicament y est-il absorbé sous la même forme que dans le milieu stomacal ? Justifier.

3- L'étiquette d'un sachet d'aspirine prescrit au titre de la prévention des AVC porte la mention : «Aspirine 100 ». Le laborantin d'une firme pharmaceutique est chargé de vérifier qu'un sachet de ce médicament contient bien 100 mg d'acide acétylsalicylique. Pour cela, il prépare une solution S_A en introduisant l'aspirine contenue dans le sachet dans une fiole jaugée, puis en ajoutant de l'eau distillée pour obtenir une solution de volume 500 mL. Il prélève ensuite un volume $V_A = 100$ mL de la solution S_A qu'il dose avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B = 10^{-2}$ moL.L^{-1} en présence de phénolphtaléine. Le volume V_E de solution d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence acido-basique est $V_E = 10,7$ mL.

a- Ecrire l'équation de la réaction acido-basique du dosage.

b- Déterminer la quantité de matière d'aspirine dosée, puis celle contenue dans la fiole entière.

c- Déterminer la masse m, exprimée en mg, d'acide acétylsalicylique contenu dans le sachet d'aspirine. Ce résultat est-il en accord avec la mention portée sur l'étiquette du sachet ? Identifier les principales sources d'erreurs responsables de l'écart éventuellement observé.

1/ a) $C_9H_8O_4 + H_2O \rightleftarrows C_9H_7O_4^- + H_3O^+$.

Les couples acide base mis en jeu sont : $C_9H_8O_4/C_9H_7O_4^-$ et $H_3O^+/H2O$.

b)

On a pH = 2,9 < 6 à 25°C ; donc on peut négliger les ions H3O+ devant ceux issus de l'ionisation de l'acide :

$y_f = [H_3O^+]_f = 10^{-pH} = 10^{-2,9} = 1,26.10^{-3}$ mol.L^{-1} .

L'aspirine AH est le réactif limitant puisque l'eau est en excès ; donc $y_{max} = C = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Ainsi le taux d'avancement final de la réaction : $\tau_f = y_f/y_{max} = 0,252 < 1$, donc la réaction de l'aspirine est limitée et par suite l'aspirine est un acide faible.

L'aspirine dans ce cas n'est pas faiblement ionisée.

2/ a- On l'aspirine par : HA ;

$$Ka = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{y_f.[H_3O^+]}{C - y_f} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]} = \frac{10^{-2pH}}{C - 10^{-pH}}$$

D'où : $pKa = 2pH + \log(C - 10^{-pH})$.

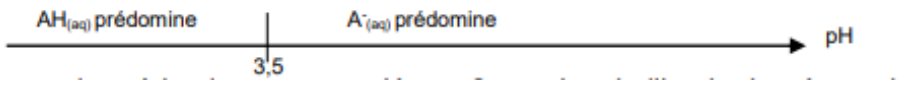
b) b1- $Ka = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA]}$; d'où : $pKa = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

Pour : pH = 2 < pKa = 3,5 , $\frac{[A^-]}{[HA]} < 1$; donc HA prédomine.

b2- Pour : pH = 8 > pKa = 3,5 , $\frac{[A^-]}{[HA]} > 1$; donc A^- prédomine.

L'aspirine est absorbée sous la forme de sa base conjuguée A^- dans le milieu stomacal.

Diagramme de prédominance de l'aspirine :



3/ a- $HA + H_3O^+ \rightarrow A^- + H_2O$.

b- La quantité d'aspirine dosée est : $n(HA)i = C_A.V_A = C_B.V_{BE} = 10^{-2} \times 10{,}7.10^{-3} = 1{,}07.10^{-4}$ mol.

La quantité d'aspirine dans la fiole est : $n(HA)o = C_A.V = 1{,}07.10^{-4} \times 500.10^{-3}/100.10^{-3} = 5{,}35.10^{-4}$ mol.

c) $m(HA)o = n(HA)o.M(HA) = 5{,}35.10^{-4} \times (9 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16) = 0{,}0963$ g = 96,6 mg.

La valeur est pratiquement 100 mg.

Les erreurs responsables de cet écart sont des erreurs aux instruments choisis, de mesures et de lecture .