

Collection M. Mouna C.



TOME 1

Acides et bases en solution aqueuse - pH

Mohamed Mouna Camara

Chimie

Terminales . SM & SE



Essentiel du cours

Exercices avec Corrigés

Exercices avec réponses partielles

+ Bac Guinéen de 1990 à 2019

Terminales : SM & SE

L'auteur

*Mohamed Mouna Camara
(Chimiste et Médecin)*



Tel : (+224) 666 328 150 / 628 179 291 / 656 823 434

Email : mmounac@gmail.com

Remerciements à :

Messieurs : Ibrahim Kandja Touré (Chimiste, Fondateur de l'école privée Albert Bauer), Ismael Sylla (Chimiste et Médecin)

Ex-Professeur de Chimie à l'institution Sainte Marie de Dixinn,

Sékou Loua (Ingénieur Informaticien)

Dr Mohamed M. CAMARA
Médecin Généraliste
Tel: 628 17 92 91 / 666 32 81 50
Mail: mmounac@gmail.com

Avant - propos

Cet ouvrage est conforme au programme de chimie des classes de terminales Sciences mathématiques (SM) et Sciences expérimentales (SE).

La rédaction a été guidée par l'objectif suivant : donner un véritable outil de travail aux élèves voulant approfondir et réviser l'enseignement reçu en classe.

Chaque partie comporte :

- Un revu des points essentiels du cours.
- Exercices avec corrigés.
- Exercices avec réponses partielles.
- Anciens sujets officiels du Baccalauréat Guinéen de 1990 à 2019.
- Exercices d'amélioration.

Je souhaite que cet ouvrage, écrit pour les élèves, constitue un outil de travail efficace pour mes collègues professeurs.

J'accueillerai avec plaisir toutes les critiques, remarques et suggestions de leur part.

L'auteur

La reproduction de ce document sous quelque forme que ce soit est formellement interdite sous peine de poursuite judiciaire.
Loi 043 APN / CP / du 9 Août 1980 portant organisation de la protection du Droit d'Auteur.

Quelques conseils pour résoudre les exercices

- 1-Bien lire l'énoncé de l'exercice.
 - 2-Traduire cet énoncé sous forme de schémas annotés en y portant toutes les hypothèses, valeurs littérales et numériques.
 - 3-Mettre en évidence la conclusion ou la question demandée.
 - 4-Raisonner en utilisant le calcul littéral (mécanisme de raisonnement difficile pour les débuts, mais qui «porte ses fruits», par la suite).
 - 5-Essayer de résoudre l'exercice sans regarder la solution.
 - 6-Lire la solution avec parcimonie si l'on «sèche» devant une question.
 - 7-Vérifier la solution trouvée avec la correction.
- Comparer sa solution avec celle du livre ; peut-être votre solution est-elle plus simple !
- NB: Unité:** une valeur numérique sans unité n'a aucun sens (sauf dans le cas particulier des grandeurs sans unités, comme le pH par exemple).

Édition M. Mouna C. Vp 2020
Toute reproduction est interdite
même partielle

Programme de chimie terminales SM/SE. Durée: (104h)**Tome-1****Chapitre(I) : Acides et Bases en solution aqueuse. (40h)**

Rappels et quelques notions de base.

I-1- Dissociation de l'eau-Produit ionique (2h).

I-2- Acides forts et Bases fortes en solution aqueuse (6h).

I-3- Dosages acido-basiques (6h)

3-1-Dosage d'un acide fort par une base forte.

3-2-Dosage d'une base forte par un acide fort.

3-3-Dosage d'un acide faible par une base forte.

3-4-Dosage d'une base faible par un acide fort.

I-4- Couples acides-bases (12h)

1-Acides faibles en solution aqueuse.

2-Bases faibles en solution aqueuse.

3-Les indicateurs colorés.

I-5- Réactions acido-basiques (10h)

-Mélange d'un acide faible avec sa base conjuguée (son sel).

-Mélange d'une base faible avec son acide conjugué (son sel).

-Réaction entre un acide fort et une base forte. (voir dosage-3-1)

-Réaction entre un acide faible et une base forte. (voir dosage-3-3)

-Réaction entre une base faible et un acide fort. (voir dosage-3-3)

I-6- Solutions tampons. (4h)

Tome-2**Chapitre(II) : Cinétique Chimique. (28h)**

II-1- Evolution des systèmes chimiques. (2h)

II-2- Vitesse moyenne et Vitesse instantanée. (6h)

II-3- Facteurs cinétiques. (8h)

II-4- Mécanisme réactionnel.(6h) II-5- Catalyse .(6h)

Chapitre(III) : Chimie organique (36h)

A/-Stéréochimie. (8h) B/-Alcools et polyalcools. (6h)

C/-Aldéhydes et Cétones / oxydations des alcools. (4h)

D/-Acides carboxyliques et dérivés (chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides). (6h)

E/-Amines et Amides. (6h) F/-Des acides- α -aminés aux protéines. (6h)

Tome-1

Sommaire
Chapitre (I) : Acides et Bases en solution aqueuse – pH.

Rappels et quelques notions de base	6
Dissociation de l'eau – Produit ionique	11
Acides forts et bases fortes en solution aqueuse.....	36
Dosages acido-basiques.....	87
Dosage d'un acide fort par une base forte.....	92
Dosage d'une base forte par un acide fort.....	95
Couples acides-bases.....	117
Acides faibles en solution aqueuse	119
Bases faibles en solution aqueuse.....	124
Les indicateurs colorés.....	129
Dosage d'un acide faible par une base forte.....	132
Dosage d'une base faible par un acide fort.....	134
Réactions acido-basiques	139
Mélange d'un acide faible avec sa base conjuguée (son sel).....	141
Mélange d'une base faible avec son acide conjugué (son sel).....	142
Solutions tampons	143
Tableau périodique des éléments.....	253

NB : - 309 exercices au total.

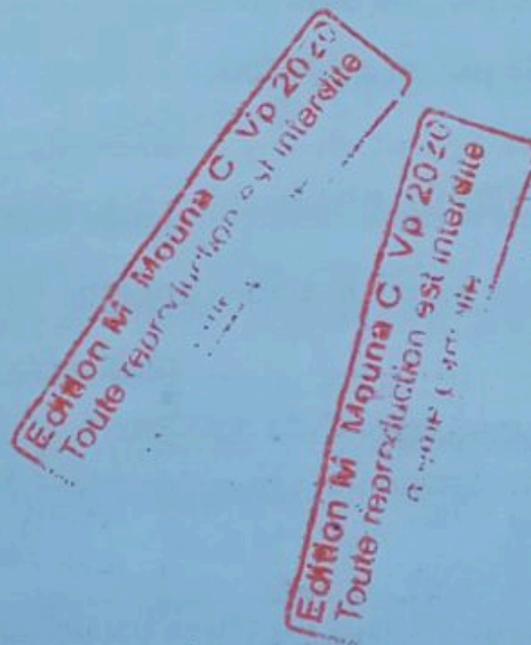
- 98 exercices corrigés.

- 211 exercices avec ou sans réponses partielles et d'amélioration

Rappels et quelques notions de base

Objectif spécifique:

Permettre à l'élève de s'outiller pour une très bonne assimilation du programme.



1- Quantité de matière

La quantité de matière d'une espèce chimique représente le nombre de moles contenues dans un échantillon de cette espèce. Par convention, elle est notée avec la lettre n et **unités** : s'exprime en mole, de symbole «**mol**».

- Pour un liquide : $n = C \times V$
- Pour un solide : $n = \frac{m}{M}$
- Pour un gaz : $n = \frac{V}{V_0}$

Equation des gaz parfaits :

$$PV_{\text{gaz}} = n_{\text{gaz}} RT \Rightarrow n_{\text{gaz}} = \frac{PV_{\text{gaz}}}{RT}$$

R est la constante des gaz parfaits.

Les valeurs de R dans les C.N.T.P : $R = \frac{P_0 V_0}{n_0 T_0}$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{ok}} \Rightarrow \begin{cases} P[\text{atm}] \\ V[\ell] \end{cases}$$

$$R = 8,31 \text{ j/mol}^{\text{ok}} \Rightarrow \begin{cases} P[\text{Pa}] \\ V[\text{m}^3] \end{cases}$$

$$R = 62,35 \frac{\text{mmhg} \cdot \text{m}\ell}{\text{mol} \cdot \text{ok}} \Rightarrow \begin{cases} P[\text{mmhg}] \\ V[\text{m}\ell \text{ ou } \text{cm}^3] \end{cases}$$

2- Concentrations massique (C_m) et molaire (C) :

$$C_m = \frac{m}{v} ; \quad C = \frac{n}{V}$$

La concentration massique C_m en espèce chimique de masse molaire M d'une solution et sa concentration molaire C sont reliées par :

$$C_m = C \times M \quad \text{et} \quad C = \frac{C_m}{M}$$

3- Acide, base et solution:

Acide et base en théorie de Bronsted :

✓ Un acide: est une entité chimique (molécule ou ion) capable de céder un ou plusieurs proton(s) (H^+).
Exemples: HCl ; CH_3COOH ; NH_4^+ .

✓ Une base: est une entité chimique (molécule ou ion) capable de capter un ou plusieurs proton(s) (H^+).

Exemples: OH^- ; $C_2H_5O^-$; NH_3 .

Unités :

- Masse expérimentale m en (g).
- Masse molaire M en (g/mol)
- Volume expérimental V en (ℓ)
- Volume molaire V_0 en (ℓ/mol)
- T : température
- $T = t (^{\circ}C) + 273$

Conversion :

$$P_0 = 1 \text{ atm} = 101,3 \times 10^3 \text{ Pa} \\ = 76 \text{ cmHg} = 760 \text{ mmHg} \\ \approx 1 \text{ bar.}$$

$$V_0 = 22,4 \text{ ℓ/mol} \\ = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \\ = 22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3 (\text{m}\ell)/\text{mol}$$

$T_0 = 273^{\text{ok}}$; $n_0 = 1 \text{ mol}$
A retenir: l'unité de volume du chimiste est le litre (ℓ); vous devez vous rappeler que :
 $1 \text{ ℓ} (\text{dm}^3) = 10^3 \text{ m}\ell (\text{cm}^3)$
 $1 \text{ cm}^3 (\text{m}\ell) = 10^{-3} \text{ dm}^3 (\text{ℓ})$

Unités :

C_m est exprimée en (g/ℓ).
C est exprimée en (mol/ℓ).

Vocabulaire :

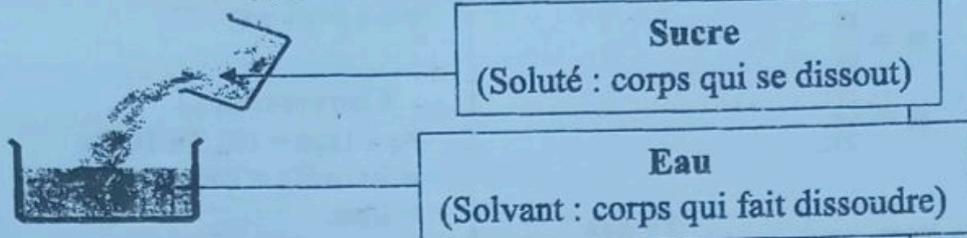
Entité : en chimie, une entité est un atome, un ion ou une molécule.

✓ Solution:

C'est un mélange homogène renfermant le solvant et le soluté.

❖ **Autrement dit :** Une solution est un mélange homogène formé par dissolution d'une espèce chimique, appelée « soluté », dans un solvant.

Exemple: eau sucrée (eau + sucre)



Une solution aqueuse : est une solution dont le solvant est l'eau.

Une solution diluée : est une solution dont la quantité du soluté est inférieure par rapport à la quantité du solvant. $C \in [10^{-6} ; 10^{-1}] \text{ mol/l}$

Une solution concentrée : est une solution dont la quantité du soluté est supérieure par rapport à la quantité du solvant. $C \geq 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

4-Dilution d'une solution :

- **Définition :** la dilution est l'opération qui consiste à diminuer la concentration d'une solution.

- **Principe de dilution (Principe de conservation de la matière) :**

La quantité de matière de l'espèce chimique contenue dans le volume V_i de l'échantillon de la solution-mère prélevée se trouve intégralement dans le volume V_f de la solution-fille préparée :

$$n_{(\text{solution-mère prélevée})} = n_{(\text{solution-fille préparée})}$$

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

5-Electroneutralité (ou neutralité électrique) d'une solution :

Toute solution aqueuse contenant des ions est électriquement neutre : la somme des charges des ions positifs compense la somme des charges des ions négatifs.

$$n \times \sum[\text{cations}] = n \times \sum[\text{anions}]$$

Vocabulaire :

Solution molaire :

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

Solution décimolaire :

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

Solution centimolaire :

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

Solution millimolaire :

$$C = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

NB : Diluer une solution, c'est diminuer sa concentration par ajout de solvant.

Vocabulaire :

Diluer x fois une

solution : c'est diviser

la valeur de sa concentration

par x. On dit aussi qu'on dilue

d'un facteur x.

NB : i = initial ; f = final .

nsi, pour une solution renfermant les ions :
 C^{m+} ; ... et A^{n-} ; A^{m-} ; ...

electroneutralité s'écrit:

$$[C^{n+}] + m \times [C^{m+}] = n \times [A^{n-}] + m \times [A^{m-}]$$

Quelques propriétés des fonctions logarithme
cimal à base 10 :

$\log a \times b = \log a + \log b$; $-\log a^{-x} = x \log a$
 $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$; $\log a = -b \Rightarrow a = 10^{-b}$
 $\log a = \log b \Leftrightarrow a = b$; $-\log a \cdot 10^{-b} = b - \log a$;
 $\log 10^x = x$

✓ Calulatrice

- | | |
|-------------------|-------------------|
| $\log 1 = 0$; | $\log 6 = 0,77$; |
| $\log 2 = 0,3$; | $\log 7 = 0,84$; |
| $\log 3 = 0,47$; | $\log 8 = 0,9$; |
| $\log 4 = 0,6$; | $\log 9 = 0,95$; |
| $\log 5 = 0,7$; | $\log 10 = 1$. |

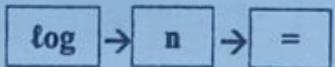


J.N. Bronsted (1849 – 1947)
Chimiste Danois.

Il a établi en 1923 la théorie des acides et des bases. L'importance de cette théorie provient du fait qu'elle s'applique à de nombreux solvants et pas seulement au cas de l'eau.

Utilisation de la calculatrice
 $\log n = ?$

Sur la calculatrice on appui :



La réponse s'affiche
NB : en écrivant, \log est différent de $\text{Log}(\ln) =$ logarithme népérien à base e.

Connaître la verrerie de laboratoire

La verrerie de laboratoire est assez variée. Mise au point pour son côté pratique, chaque pièce est destinée à un usage bien particulier.

Verrerie de contenance

	<p>Pipette Simple</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de réaliser des prélèvements de petite quantité de solution. Peu précise
---	---

	<p>Eprouvette graduée</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de prélever un volume de solution qui n'a pas besoin d'être mesuré précisément.
--	---

	<p>Burette graduée</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de verser un volumes précis de solution.
---	---

	<p>Pipette graduée</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de prélever des volumes quelconques de solution. Moins précise qu'une pipette jaugée.
---	---

	<p>Pipette jaugée</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de prélever précisément un volumes de solution fixé. Les plus courantes ont une contenance fixe de 5.0: 10.0 ou 20.0 mL.
---	---

Verrerie de prélèvement

	<p>Coupelle</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de réaliser des prélèvements de solide. Verrerie sans aucune précision.
--	--

	<p>Tube à essais</p> <ul style="list-style-type: none"> Sert à recevoir de petits volumes de solution. lors de tests par exemple. Verrerie sans aucune précision.
---	--

	<p>Erlenmeyer</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de prélever un volume de solution. Les graduations sont indicatives et non précises.
--	---

	<p>Bécher</p> <ul style="list-style-type: none"> Permet de prélever des volumes de solution. Les graduations sont indicatives et non précises.
--	---

	<p>Fiole jaugée</p> <ul style="list-style-type: none"> Renferme un volumes précis de solution. Utilisée pour préparer des volumes bien déterminés de solution lors d'une dilution ou d'une dissociation par exemple.
--	---

Ordre croissant de la précision de la verrerie utilisée

Chapitre(I): Acides et bases en solution aqueuse – pH.

I-1/-

Dissociation de l'eau pure - produit ionique.

Objectifs spécifiques:

- 1-Expliquer la dissociation de l'eau pure et donner la structure des ions formés
- 2-Définir et mesurer le pH d'une solution aqueuse à l'aide d'un pH-mètre et papier pH. Calculer la concentration en ions hydronium (H_3O^+) d'une solution dont le pH est connu et inversement ;
- 3-Définir le produit ionique de l'eau et préciser l'influence de la température
- 4-Définir la solution acide, basique et neutre.

Mon Bac !

J'ai besoin de l'essentiel pour réussir.

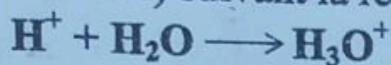
Ce qu'il faut savoir

1- Dissociation de l'eau pure :

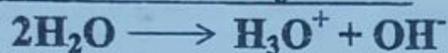
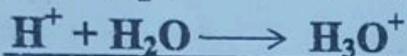
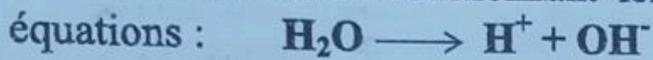
Elle se fait en (2) étapes :

1^{ère} étape : à la suite des chocs nombreux qui se produisent au sein de l'eau liquide (agitation thermique), une molécule d'eau s'ionise suivant le schéma : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

2^{ème} étape : le proton H^+ n'existe pas à l'état libre dans l'eau ; il se fixe sur une molécule d'eau (solvation) suivant la réaction :



Le bilan s'obtient en additionnant les deux



De plus comme tous les ions en solution aqueuse, les ions H_3O^+ et OH^- formés sont hydratés.

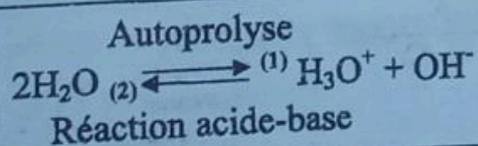
Cette réaction porte le nom d'autoprotolyse de l'eau.

- Equilibre d'ionisation de l'eau :

Dans l'eau, deux réactions simultanées se produisent dans les mêmes conditions expérimentales :

- la réaction d'autoprotolyse de l'eau
- et la réaction acide-base de recombinaison des ions formés.

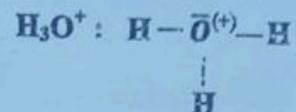
L'existence simultanée de ces deux réactions inverses se traduit par l'écriture suivante :



- Conductibilité électrique de l'eau pure :

«Des mesures électriques très soignées utilisant de l'eau totalement pure (elle avait subi 80 purifications successives par distillation) et un

Structure des ions formés :



Chimie et vocabulaire :

- Agitation thermique:

mouvement désordonné des entités chimiques (molécules, atomes, ions) dans un liquide ou dans un gaz. Une élévation de la température augmente l'agitation (d'où le nom d'agitation thermique).

- Réactions d'autoprotolyse :

Auto = soi-même.

Protolyse = échange de proton (H^+).

C'est une réaction d'échange protonique entre deux molécules identiques.

Sens 1: réaction très limitée.
Sens 2: réaction quasi-totale.

Les mesures conductimétriques ont montré à 25°C que sur 10 million de molécules d'eau, une seule molécule se dissocie : α

détecteur de courant très sensible ont permis d'établir la propriété essentielle : l'eau pure est légèrement conductrice du courant électrique.»

- Facteur (coefficient) de dissociation (α) de l'eau pure :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules d'eau dissociées}}{\text{nombre de molécules d'eau initiales}}$$

$$\alpha = \frac{n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{n_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]_i}$$

De l'équilibre : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 on a : $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{diss.}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ à 25°C .

$$q_{\text{eau}} = 1\text{kg.l}^{-1} \Rightarrow m_{\text{eau}} = 1\text{kg} = 1000 \text{ g} ; V_{\text{solution}} = 1\text{l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{diss}} = \frac{1}{10^7} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } C = \frac{m}{M \times V} = \frac{1000}{18 \times 1} \approx 55,56 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_i \approx 55,56 \text{ mol/l}$$

$$\text{Donc, } \alpha = \frac{10^{-7}}{55,56} = 0,018 \times 10^{-7} = 1,8 \times 10^{-9}$$

$$\alpha \approx 2 \times 10^{-9} = \frac{2}{1\,000\,000\,000}$$

$\alpha \ll 1$; cette valeur montre que sur un milliard de molécules d'eau, 2 seulement sont dissociées. Elle est très faiblement ionisée.

2-Notion du pH :

pH est un sigle, qui signifie : potentiel hydrogène (du latin **pondus hydrogeni** «**ponds de l'hydrogène**»), habituellement noté «**pH** ». Par définition, le **pH** est l'opposé du logarithme décimal à base 10 de la concentration en ions hydronium (oxonium) exprimée en mol.l^{-1} . $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

De la relation précédente, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

✓ Mesure du pH :

Deux (2) méthodes sont utilisées pour mesurer le **pH** d'une solution aqueuse :



Søren Peder Lauritz

Sørensen :

(9 Janvier 1868 – 12 Février 1939) Chimiste danois.

Il est connu pour l'introduction en 1909, le concept de pH, échelle permettant de mesurer l'acidité ou la basicité.

NB : le pH n'a pas d'unité .
 pH et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ varient en sens inverse :

pH petit \leftrightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+]$ grande
 pH élevé \leftrightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+]$ petite

Culture	pH du sol
Ananas	5,6 - 6
Agrumes	5,5 - 6,8
Arachide	6,5 - 7,5
Avocatier	5,5 - 6,5
Bananier	6 - 7,5
Cacaoyer	6 - 8
Caféier	4,2 - 5,1
Can. à sucre	7 - 8
Cocotier	6 - 8
Cotonnier	6 - 7
Hévéas	4,5 - 5,5
Igname	6 - 7
Maïs	5,5 - 6
Manguier	5,5 - 6,5
Manioc	6
Riz-Sorgho	4,5 - 8
Tabac	5,5 - 6
Palmier	4 - 5

pH de quelques végétaux

Tome-1 : Acides et bases en solution aqueuse - pH

- La méthode colorimétrique:

- avec un indicateur coloré
- avec un papier pH

C'est une mesure approchée, elle est rapide mais peu précise.

- La méthode potentiométrique :

L'emploi d'un appareil élaboré : le **pH-mètre**.

C'est une mesure précise du **pH**. Elle permet d'obtenir un résultat précis.

✓ Importance du pH :

- En agriculture : le **pH** du sol est pour la plante ce qu'est la température du corps pour l'animal.

Lorsqu'il est adéquat, la plante peut se nourrir convenablement. Le **pH** idéal varie selon chaque espèce végétale. Les plantes peuvent être regroupées en diverses catégories :

acidophiles : elles aiment les sols au **pH** plutôt acide ;

neutrophiles : elles croissent dans tous les sols, que le **pH** soit acide, neutre ou alcalin ;

alcalinophiles : elles aiment les sols au **pH** alcalin.

La valeur du **pH** conditionne la croissance, il est important de connaître le **pH** du sol pour choisir des plantes qui s'adaptent à celui-ci.

Il est aussi possible de modifier le niveau de **pH** des sols par l'apport de substances appropriées (techniques d'amendement des sols).

- En médecine : il nous permet de poser à travers les liquides biologiques un diagnostic.

Le **pH** plasmatique varie normalement de 7,35 à 7,43. On parle d'acidose en cas de diminution du **pH** et d'alcalose en cas de d'augmentation de celui-ci. Un **pH** plasmatique inférieur à 6,9 ou supérieur à 7,9 est incompatible avec la vie.

Le **pH** du sang est stabilisé et maintenu à 7,40.

Dans l'intestin grêle, le **pH** varie entre 6 et 7.

Dans les excréments, le **pH** varie de façon considérable, de 4,5 à 8 pour l'urine (considérée comme normale à **pH** = 6,2) et 6,5 à 7,5 pour les selles.

$$K_e = 10^{-pK_e} ;$$

$$pK_e = -\log K_e$$

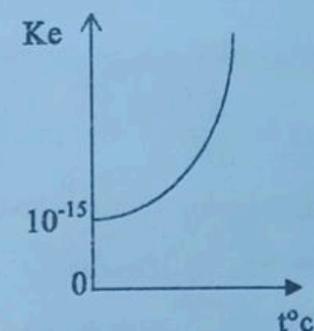
K_e s'exprime sans unité.
 $pK_e = 14$ à 25°C

Influence de la température sur le produit ionique de l'eau.

Le produit ionique de l'eau est une fonction croissante de la température.

Ainsi,

- À 0°C : $K_e = 10^{-15}$
- À 25°C : $K_e = 10^{-14}$
- À 60°C : $K_e = 10^{-13}$
- À 80°C : $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$



Tout écart notable du **pH** avec les valeurs indiquées ci-dessus indique un trouble pathologique.

- On l'utilise également pour l'étalonnage des solutions ; en *biochimie* pour le dosage de certaines solutions.

- Dans les *industries agro-alimentaires* : il a une grande importance dans les réactions de transformations du lait ; le goût et la couleur du beurre en dépendent. Son importance est aussi dans la planification, la vinification, le brassage de la bière, la purification des eaux, *l'industrie pharmaceutique* (il intervient lors du dosage de certains médicaments).

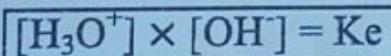
Exemple : aspirine a **pH = 8**), *l'industrie des cosmétiques* (savon acide, savon doux) et *l'industrie sucrière*.

- **En pisciculture** : la majorité des organismes aquatiques ont besoin d'un **pH** voisin de la neutralité [6 – 9] afin de survivre.

Des variations importantes de **pH** peuvent donc compromettre certaines fonctions essentielles telles que la respiration et la reproduction. Ainsi, les eaux acidifiées sont caractérisées par un déclin important de la densité et la diversité biologique.

3- Produit ionique de l'eau (Ke) :

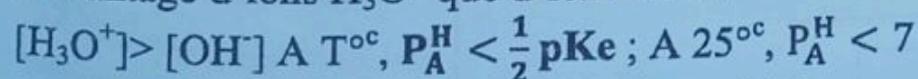
C'est la constante d'équilibre associée à la réaction d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :



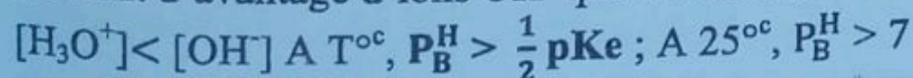
A 25°C, $K_e = 10^{-14}$, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

4- Acidité, basicité et neutralité d'une solution aqueuse :

✓ Une solution est dite acide lorsqu'elle contient d'avantage d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- :

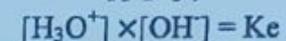


✓ Une solution est dite basique lorsqu'elle contient d'avantage d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ :



Relation entre le pH, pOH pKe:

A T°C :



$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = \log K_e$$

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

$$\log K_e$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] + (-\log [\text{OH}^-]) =$$

$$-\log K_e$$

$$\text{D'où: } \boxed{\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} ; \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

✓ Une solution est dite neutre lorsqu'elle contient autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \text{ A } T^\circ\text{C}, \text{P}_N^{\text{H}} = \frac{1}{2} \text{pK}_e; \text{ A } 25^\circ\text{C}, \text{P}_N^{\text{H}} = 7$$

En résumé:

A $T^\circ\text{C}$, une solution est: A 25°C , une solution est :

- Acide : si $\text{P}_A^{\text{H}} < \frac{1}{2} \text{pK}_e$ - Acide : si $\text{P}_A^{\text{H}} < 7$
- Basique : si $\text{P}_B^{\text{H}} > \frac{1}{2} \text{pK}_e$ - Basique : si $\text{P}_B^{\text{H}} > 7$
- Neutre : si $\text{P}_N^{\text{H}} = \frac{1}{2} \text{pK}_e$ - Neutre : si $\text{P}_N^{\text{H}} = 7$

5- Précision d'une mesure

La valeur exacte X_{ex} d'une grandeur mesurée est :

$$X_{\text{ex}} = X_a \mp \Delta X \text{ ou } X_a - \Delta X \leq X_{\text{e}} \leq X_a + \Delta X$$

La précision d'une mesure ou d'une série de mesures donnant comme résultat X_a avec une

incertitude ΔX est $\frac{\Delta X}{X_a}$. On exprime cette précision en pourcentage (%).

(Voir les exercices N° 17 page 29; 18 page 30; 2 page 31; 16 et 17 page 33).

ΔX : Incertitude absolue
 X_a : Valeur approchée ou mesure moyenne.

$\frac{\Delta X}{X_a}$: Incertitude relative ou précision.

$$X_{\text{min}} = X_a - \Delta X$$

$$X_{\text{max}} = X_a + \Delta X$$

$$\Delta X = \frac{X_{\text{max}} - X_{\text{min}}}{2}$$

Les notations mol.l^{-1}
 et mol/l sont équivalentes

Un coup d'œil:



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

Exercices avec corrigés

Exercice (1) :

- 1)- Trouvez $[\text{OH}^-]$ connaissant $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 2)- Calculer le pH connaissant $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 3)- Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ connaissant le pH

Réponses : (Voir un coup d'œil à la page 16)

Exercice (2) :

Quel est le pH d'une solution renfermant :

- 1)-Des ions hydronium H_3O^+ de concentration molaire :
 $2,1 \cdot 10^{-3}$; $6,4 \cdot 10^{-6}$; $9,8 \cdot 10^{-12}$; $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.
- 2)-Des ions hydroxyde OH^- de concentration molaire :
 $3,7 \cdot 10^{-4}$; $1,1 \cdot 10^{-11}$; $2,5 \cdot 10^{-13}$; $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.

Réponses:

1) $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où le tableau de résultats suivants :

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.l^{-1}	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
pH	2,7	5,2	11	7,8

2) $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Produit ionique de l'eau à 25°C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{Autrement : } \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

D'où les résultats :

$[\text{OH}^-]$ en mol.l^{-1}	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$
pH	10,6	4	1,4	7,8

Exercice (3) :

Quelles sont les molarités en ions H_3O^+ et OH^- des solutions aqueuses de pH égal à 1,4 ; 4,6 ; 5,3 ; 7,8 ; 9,7 ; 13,5 ; 10,6 ?

Réponses :

On a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ ou $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$

D'où les résultats :

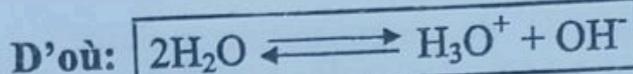
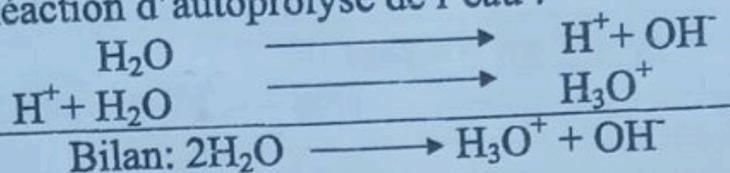
pH	1,4	4,6	5,3	7,8	9,7	13,5	10,6
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.l^{-1}	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
$[\text{OH}^-]$ en mol.l^{-1}	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Exercice (4) :

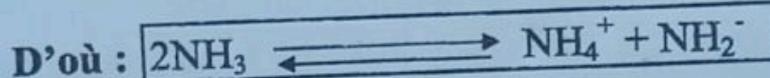
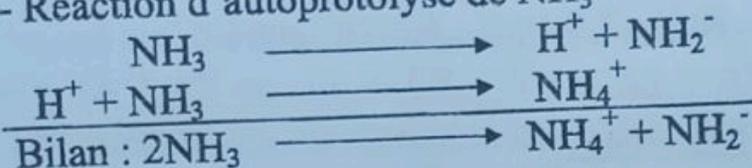
Rappelez la réaction d'autoprotolyse de l'eau. En vous inspirant de cette équation écrire les autoprotolyses de l'ammoniac NH_3 , de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, et de l'eau lourde D_2O .

Réponses:

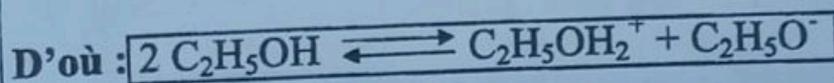
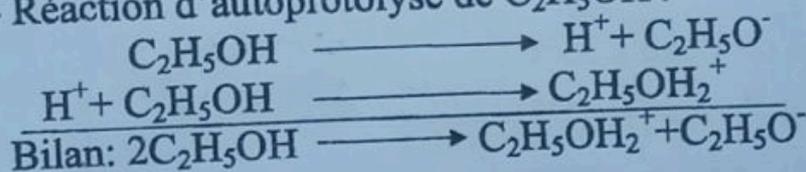
- Réaction d'autoprotolyse de l'eau :



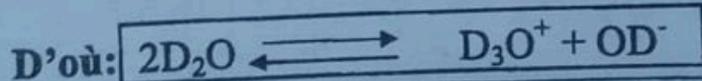
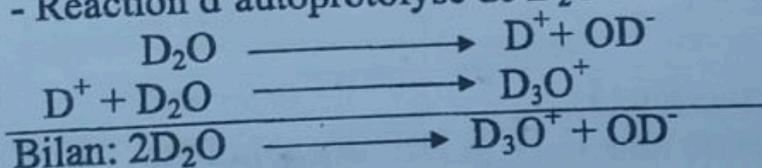
- Réaction d'autoprotolyse de NH_3



- Réaction d'autoprotolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



- Réaction d'autoprotolyse de D_2O :



Exercice (5) :

A 60°C , le produit ionique de l'eau est égal à $9,6 \times 10^{-14}$.
Calculer la valeur du pH à cette température.

Explications, voir la dissociation de l'eau pure page 12.

Réponses:

Produit ionique de l'eau :

A T°C : $[H_3O^+] \times [OH^-] = K_e$

A 60°C : $[H_3O^+] \times [OH^-] = 9,6 \cdot 10^{-14}$ (1)

Electroneutralité de la solution :

$[H_3O^+] = [OH^-]$ (2)

En remplaçant $[OH^-]$ dans (1), on obtient

$[H_3O^+]^2 = K_e$ Soit $[H_3O^+] = \sqrt{K_e}$

AN: $[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ D'où $pH = 6,5$

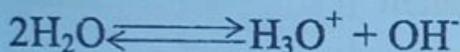
Exercice (6) :

Le produit ionique de l'eau dépend de la température; sa valeur à 40°C est

$K_e = 2,9 \cdot 10^{-14}$; quel sera le pH de l'eau pure à cette température ?

Réponses:

Dans l'eau pure les ions H_3O^+ et OH^- proviennent exclusivement de la réaction :



on aura donc : $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e}$

D'où: $pH = -\frac{1}{2} \log K_e$ $pH = 6,8$

Exercice (7) :

Compléter le tableau suivant (à 25°C)

$[H_3O^+]$ (mol.l ⁻¹)	$[OH^-]$ (mol.l ⁻¹)	pH	Nature de la solution
		9,4	
	$4,5 \times 10^{-2}$		
		2,6	
$6,2 \times 10^{-9}$			
	$1,8 \times 10^{-2}$		
		7,6	
$8,6 \times 10^{-6}$			
		11,5	

On pourrait aussi :

$[H_3O^+]^2 = K_e$

$\log [H_3O^+]^2 = \log K_e$

$2 \log [H_3O^+] = \log K_e$

$\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} \log K_e$

$-\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} (-\log K_e)$

D'où $pH = \frac{1}{2} pK_e$

$pK_e = -\log K_e$

Eau pure étant une solution neutre, son pH à t°C se calcule :

$pH = \frac{1}{2} pK_e$

$pK_e = -\log K_e$

• $[H_3O^+] = 10^{-pH}$;

$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$

• $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$ à 25°C

Ou :

$[OH^-] = 10^{pH-14}$ à 25°C

• $pH = -\log [H_3O^+]$

• A 25°C $p_A^H < 7$

$p_N^H = 7$

$p_B^H > 7$

Réponses:

Complétons le tableau suivant (à 25°C)

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.l ⁻¹)	$[\text{OH}^-]$ (mol.l ⁻¹)	pH	Nature de la solution
4×10^{-10}	$2,5 \times 10^{-5}$	9,4	Basique
$2,2 \times 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{-2}$	12,7	Basique
$2,5 \times 10^{-3}$	4×10^{-12}	2,6	Acide
$6,2 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-6}$	8,2	Basique
$5,5 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-2}$	12,3	Basique
$2,5 \times 10^{-8}$	4×10^{-7}	7,6	Basique
$8,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-9}$	5,1	Acide
$3,2 \times 10^{-12}$	$3,2 \times 10^{-3}$	11,5	Basique

Exercice (8) :

Un jus d'orange a un pH = 3,3 à 25°C.

- 1) Calculez les concentrations molaires volumiques en ions hydronium et en ions hydroxyde.
- 2) Combien y a-t-il de moles d'ions hydronium et de moles d'ions hydroxyde dans un verre contenant un volume $V = 250 \text{ cm}^3$ de ce jus d'orange ?

Réponses:

Jus d'orange : pH = 3,3 à $t = 25^\circ\text{C}$.

- 1) Calculons les concentrations molaires volumiques en ions hydronium et en ions hydroxyde :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C: } [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ (mol/l)}$$

$$2) V = 250 \text{ cm}^3 = 25 \times 10^{-2} \text{ l}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V \text{ (mol);}$$

$$n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \times V \text{ (mol)}$$

• Antilog : $10^{0,n} = ?$
(se lit antilog de 0,n).

Utilisation de la
calculatrice

Shift → log → 0,n →

Inv

= → puis la réponse
s'affiche.

Exemple : $10^{-x,y} = ?$

$$10^{-x,y} = 10^{-1,0,y} \times 10^{-x-1}$$

Calculatrice :

$$10^{0,1} = 1,25 ;$$

$$10^{0,2} = 1,58 \approx 1,6 ;$$

$$10^{0,3} = 2 ; 10^{0,4} = 2,5 ;$$

$$10^{0,5} = 3,16 ; 10^{0,6} = 4 ;$$

$$10^{0,7} = 5 ; 10^{0,8} = 6,3 ;$$

$$10^{0,9} = 7,9 \approx 8.$$

• Applications
numériques :

1)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

2)

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^-} = 5 \times 10^{-12} \text{ mol}$$

Exercice (9):

Par analogie avec le pH d'une solution on peut définir le pOH d'une solution.

- Définir le pOH d'une solution.
- Trouver une relation entre le pH, pOH et pKe
- Quel serait à 25°C le pOH d'une solution pour laquelle $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Réponses :

a) Par analogie : $pOH = -\log[OH^-]$

b) Relation entre le pH, pOH et pKe :

$$\text{A } T^\circ\text{C} : [H_3O^+] \times [OH^-] = K_e \Rightarrow \log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log K_e$$

$$\Rightarrow \log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log K_e \Rightarrow$$

$$-\log [H_3O^+] + (-\log [OH^-]) = -\log K_e \text{ D'où: } pH + pOH = pK_e;$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C } pH + pOH = 14$$

$$\text{c) } [H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}}$$

$$[OH^-] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{D'où: } pOH = 11$$

Exercice (10) :

Dans le corps humain le sang normal a un $pH = 7,4$ à 37°C . Est-il un liquide acide ou basique ?

Réponses :

$$\text{À } T^\circ\text{C} \begin{cases} P_A^H < P_N^H \\ P_B^H > P_N^H \end{cases} \quad \text{À } 25^\circ\text{C} \begin{cases} P_A^H < 7 \\ P_N^H = 7 \\ P_B^H > 7 \end{cases}$$

$$T = 37^\circ\text{C} > T = 25^\circ\text{C}$$

$$K_{e37^\circ\text{C}} > K_{e25^\circ\text{C}}$$

$$-\log K_{e37^\circ\text{C}} < -\log K_{e25^\circ\text{C}}$$

$$\frac{1}{2}(-\log K_{e37^\circ\text{C}}) < \frac{1}{2}(-\log K_{e25^\circ\text{C}})$$

$$\frac{1}{2}P_{37^\circ\text{C}}^{Ke} < \frac{1}{2}P_{25^\circ\text{C}}^{Ke} \quad \text{or } P_N^H = \frac{1}{2} P^{Ke}$$

$$P_{N(37^\circ\text{C})}^H < P_{N(25^\circ\text{C})}^H; \text{ Or } P_{N(25^\circ\text{C})}^H = 7$$

$$\text{Donc: } P_{N(37^\circ\text{C})}^H < 7 \quad P_{\text{sang normal}}^H = 7,4 > P_{N(37^\circ\text{C})}^H,$$

alors le sang normal est basique.

Loi de Van't Hoff

Le produit ionique de l'eau est une fonction croissante de la température:

$$K_e \nearrow = f(t) \searrow$$

$$-\log K_e = pK_e$$

Exercice (11) :

L'humeur vitrée de l'œil en solution aqueuse à 37°C son pH vaut 7. Est-elle acide, basique ou neutre ?

Réponses :

$$K_e \rightarrow = f(t) \rightarrow \begin{matrix} t = 37^\circ\text{C} > t = 25^\circ\text{C} \\ \text{: loi de Van't Hoff} \end{matrix}$$

$$K_{e37^\circ\text{C}} > K_{e25^\circ\text{C}}$$

$$-\log K_{e37^\circ\text{C}} < -\log K_{e25^\circ\text{C}}$$

$$pK_{e37^\circ\text{C}} < pK_{e25^\circ\text{C}}$$

$$\frac{1}{2}pK_{e37^\circ\text{C}} < \frac{1}{2}pK_{e25^\circ\text{C}}$$

$$pK_{N(37^\circ\text{C})} < pK_{N(25^\circ\text{C})}$$

$$pK_{N(25^\circ\text{C})} = 7, \text{ alors } pK_{N(37^\circ\text{C})} < 7$$

$$\text{Or } pK_{\text{humeur vitrée}} = 7 > pK_{N37^\circ\text{C}}$$

Donc, la solution aqueuse de l'humeur vitrée de l'œil est basique.

Exercice (12) :

À 37°C, le produit ionique K_e de l'eau est tel que $pK_e = 13,6$.

Définir, à cette température, une solution neutre, acide ou basique.

La salive a, à 37°C, un pH de 6,85. Est-elle acide ou basique ?

Réponses :

. À $t = 37^\circ\text{C}$; $pK_e = 13,6$

A cette température une solution est dite :

- Acide si son pH < 6,8

- Neutre si son pH = 6,8

- Basique si on pH > 6,8

. La salive a, à 37°C un pH de 6,85.

Le pH d'une solution neutre à 37°C est égal à 6,8.

$pK_{\text{de la salive}} = 6,85 > pK_{N(37^\circ\text{C})} = 6,8$; alors la salive est basique.

Exercice (13) :

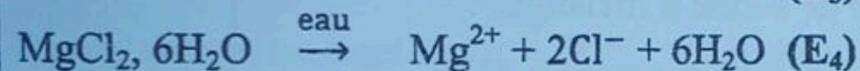
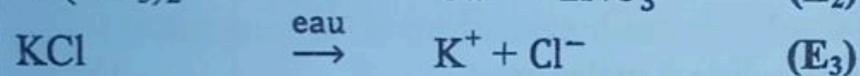
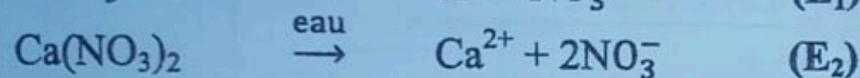
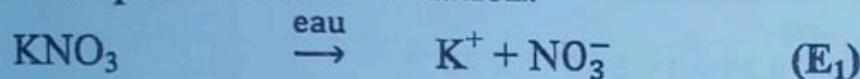
On dispose d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, d'une solution de nitrate de calcium $\text{Ca(NO}_3)_2$ à $0,8 \text{ mol.l}^{-1}$, d'une solution de chlorure de potassium à 1 mol.l^{-1} et de chlorure de magnésium cristallisé, de formule $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

On souhaite préparer un litre de solution contenant les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- et Cl^- tels que : $[\text{Mg}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{K}^+] = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$

- 1) Déterminer les volumes des solutions et la masse de solide à mélanger pour préparer cette solution, que l'on complète à 1 l avec de l'eau distillée.
- 2) Calculer directement la concentration $[\text{Cl}^-]$
- 3) Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Réponses :

Les équations de dissociation:



1) Déterminons les volumes des solutions:

• Pour $\text{Ca(NO}_3)_2$:

$$(\text{E}_2) \text{ donne : } n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{Ca(NO}_3)_2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \times V = C_{\text{Ca(NO}_3)_2} \times V_{\text{Ca(NO}_3)_2}$$

$$V_{\text{Ca(NO}_3)_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times V}{C_{\text{Ca(NO}_3)_2}}$$

Application numérique :

$$V_{\text{Ca(NO}_3)_2} = \frac{0,1 \times 1}{0,8} = 0,125 \text{ l} \quad \boxed{V_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 125 \text{ ml}}$$

• Pour KNO_3 :

$$(\text{E}_1) \text{ donne : } n_{\text{NO}_3^-}^{(1)} = n_{\text{KNO}_3}$$

$$(\text{E}_2) \text{ donne : } \frac{n_{\text{NO}_3^-}^{(2)}}{2} = n_{\text{Ca(NO}_3)_2} \Rightarrow$$

$$n_{\text{NO}_3^-}^{(2)} = 2n_{\text{Ca(NO}_3)_2}$$

• Masses atomiques :

$$M(\text{Mg}) = 24 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

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

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

V : c'est le volume de la solution ($V = 1 \text{ l}$)

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{T}} = n_{\text{NO}_3^-}^{(1)} + n_{\text{NO}_3^-}^{(2)} ; n_{(\text{NO}_3^-)}^{\text{T}} = n_{\text{KNO}_3} + 2n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{T}} \times V = C_{\text{KNO}_3} \times V_{\text{KNO}_3} + 2C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \times V_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$$

$$V_{\text{KNO}_3} = \frac{([\text{NO}_3^-]_{\text{T}} \times V) - (2C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \times V_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2})}{C_{\text{KNO}_3}}$$

$$\text{Application numérique : } V_{\text{KNO}_3} = \frac{0,25 \times 1 - 2 \times 0,8 \times 0,125}{0,5}$$

$$V_{\text{KNO}_3} = 0,1 \ell = 100 \text{ ml}$$

• Pour KCl :

$$n_{\text{K}^+}^{\text{(T)}} = n_{\text{K}^+}^{(1)} + n_{\text{K}^+}^{(3)}$$

$$(E_1) \text{ donne : } n_{\text{K}^+}^{(1)} = n_{\text{KNO}_3}$$

$$(E_3) \text{ donne : } n_{\text{K}^+}^{(3)} = n_{\text{KCl}}$$

$$\text{Ainsi, } [\text{K}^+]_{\text{T}} \times V = C_{\text{KNO}_3} \times V_{\text{KNO}_3} + C_{\text{KCl}} \times V_{\text{KCl}}$$

$$C_{\text{KCl}} \times V_{\text{KCl}} = [\text{K}^+]_{\text{T}} \times V - C_{\text{KNO}_3} \times V_{\text{KNO}_3}$$

$$V_{\text{KCl}} = \frac{([\text{K}^+]_{\text{T}} \times V) - (C_{\text{KNO}_3} \times V_{\text{KNO}_3})}{C_{\text{KCl}}}$$

$$\text{Application numérique : } V_{\text{KCl}} = \frac{0,25 \times 1 - 5 \cdot 10^{-1} \times 10^{-1}}{1}$$

$$V_{\text{KCl}} = 0,20 \ell = 200 \text{ ml}$$

- Déterminons la masse de solide à mélanger :

$$(E_4) \text{ donne : } n_{\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Mg}_2^+}$$

$$\frac{m(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})} = [\text{Mg}_2^+] \times V$$

$$m(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}) = [\text{Mg}_2^+] \times V \times M(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Application numérique : } M(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}) = 203 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-1} \times 1 \times 203$$

$$\text{D'où : } m(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}) = 40,6 \text{ g}$$

2) Calculons directement $[\text{Cl}^-]$

$$(E_3) \text{ donne : } n_{\text{Cl}^-}^{(3)} = n_{\text{KCl}}$$

$$(E_4) \text{ donne : } \frac{n_{\text{Cl}^-}^{(4)}}{2} = n_{\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{(\text{Cl}^-)}^{(4)} = 2n_{\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}} ; n_{(\text{Cl}^-)}^{\text{(T)}} = n_{(\text{Cl}^-)}^{(3)} + n_{(\text{Cl}^-)}^{(4)}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{T}} \times V = C_{\text{KCl}} \times V_{\text{KCl}} + 2 \times \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})}$$

$$[\text{Cl}^-]_T = \frac{C_{\text{KCl}} \times V_{\text{KCl}} + 2 \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})}}{V} \quad \text{or} \quad V = 1 \ell$$

$$\text{Ainsi, } [\text{Cl}^-]_T = C_{\text{KCl}} \times V_{\text{KCl}} + 2 \times \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})}$$

Application Numérique :

$$[\text{Cl}^-]_T = 1 \times 2 \times 10^{-1} + 2 \times \frac{40,6}{203}$$

$$\text{D'où : } [\text{Cl}^-]_T = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$$

3) Vérifions l'électroneutralité de la solution :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

$$0,85 = 0,85$$

S veut dire solide.

Electroneutralité (E.N) ou la neutralité électrique (N.E) :
 $n \times \sum[\text{cations}] = n \times \sum[\text{anions}]$
 n : est la charge des ions.

Exercice (14) :

Calculer, à 25°C, le pourcentage de molécules d'eau dissociées.

On donne : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ et

$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g.l}^{-1}$.

Réponses:

Le pourcentage de molécules d'eau dissociées à 25°C :

$$\alpha = \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{dissociée}}}{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{initiale}}} ; n(\text{H}_2\text{O})_{\text{initiale}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

AN: $m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g}$;

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{initiale}} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol}$$

Or, le pH de l'eau pure valant 7 à 25°C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{dissociée}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Donc, dans un litre d'eau à 25°C :

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{dissociée}} = 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\text{D'où : } \alpha = \frac{10^{-7}}{55,5} \approx 1,8 \cdot 10^{-9}$$

$$\alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-7} \%$$

Exercice (15) :

On donne $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$ à 80°C .

1) Une solution aqueuse a, à cette température, un pH égal à 6,5 ; est-elle acide ou basique ?

2) 200 ml d'une solution aqueuse contiennent 10^{-4} mol d'ions OH^- .

Quel est son pH à 80°C ?

3) Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C .

En déduire la concentration $[\text{OH}^-]$.

Réponses:

On donne $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$ à 80°C solution aqueuse :
pH = 6,5.

1) La nature de la solution :

$$\text{A } T^\circ\text{C} : \begin{cases} \text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e \\ \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e \\ \text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_e \end{cases}$$

à 80°C :

$$\text{p}K_e = -\log K_e \quad \text{p}K_e = -\log 2,5 \cdot 10^{-13} \quad \text{p}K_e = 12,6$$

À cette température, une solution est :

acide, si son pH < 6,3;

basique, si son pH > 6,3;

neutre, si son pH = 6,3.

Or pH de la solution aqueuse = 6,5 > 6,3 donc, cette solution est basique.

2) Solution aqueuse : $V = 200 \text{ ml}$; $n_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ mol}$

Calculons son pH à 80°C :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V} = \frac{10^{-4}}{0,200} \quad [\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Produit ionique : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-4}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Application numérique : } \text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{D'où : } \boxed{\text{pH} = 9,3}$$

3) Déduisons-en $[\text{OH}^-]$:

$$pH = 4,7 \Rightarrow [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Produit ionique : } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{D'où : } [OH^-] = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Autrement : on pouvait aussi utiliser la relation : $[OH^-] = 10^{pH - pK_e}$

Exercice (16) :

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on met :

- 25 ml de solution de NaCl à 0,8 mol.l⁻¹ ;
- 50 ml de solution de CaBr₂ à 0,5 mol.l⁻¹ ;
- 3 · 10⁻² mol de chlorure de calcium ;
- 10,3 g de bromure de sodium solide.

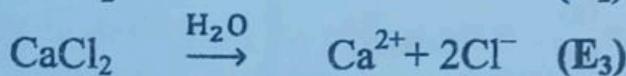
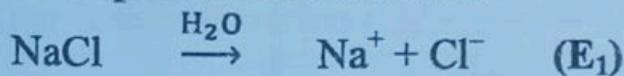
On complète à 250 ml avec de l'eau distillée.

- 1) Déterminer la quantité de matière (en mol) et la concentration (en mol.l⁻¹) de chaque ion.
- 2) Vérifier que la solution est électriquement neutre. On admettra qu'il ne se produit aucune réaction entre les différents ions présents.

Réponses:

1) Déterminons la quantité de matière en mol et la concentration en mol/l de chaque ion :

Equations des réactions :



Inventaire des espèces chimiques : Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Br⁻

$$\bullet \text{ Pour Na}^+ : n_{Na^+}^{(T)} = n_{Na^+}^{(1)} + n_{Na^+}^{(4)}$$

Trouvons n_{Na⁺}⁽¹⁾ :

$$(E_1) \text{ donne : } n_{NaCl} = n_{Na^+}^{(1)} \Rightarrow$$

$$n_{Na^+}^{(1)} = C_{NaCl} \times V_{NaCl}$$

$$n_{\text{Na}^+}^{(1)} = 0,8 \times 25 \cdot 10^{-3} = 20 \cdot 10^{-3};$$

$$n_{\text{Na}^+}^{(1)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Trouvons $n_{\text{Na}^+}^{(4)}$: (E_4) donne : $n_{\text{Na}^+}^{(4)} = n_{\text{NaBr}}$;

$$n_{\text{Na}^+}^{(4)} = \frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{(\text{NaBr})}}; \quad n_{\text{Na}^+}^{(4)} = \frac{10,3}{103} \quad n_{\text{Na}^+}^{(4)} = 0,1 \text{ mol}$$

ainsi, $n_{\text{Na}^+}^T = 0,02 + 0,1$ D'où : $n_{\text{Na}^+}^T = 0,12 \text{ mol}$

Donc, $[\text{Na}^+]_T = \frac{n_{\text{Na}^+}^T}{V}$ $[\text{Na}^+]_T = 0,48 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

• Pour Cl^- : $n_{\text{Cl}^-}^T = n_{\text{Cl}^-}^{(1)} + n_{\text{Cl}^-}^{(3)}$

Trouvons $n_{\text{Cl}^-}^{(1)}$:

(E_1) donne : $n_{\text{Cl}^-}^{(1)} = n_{\text{Na}^+}^{(1)} = 0,02 \text{ mol}$

Trouvons $n_{\text{Cl}^-}^{(3)}$:

(E_3) donne : $\frac{n_{\text{Cl}^-}^{(3)}}{2} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{1} = >$

$$n_{\text{Cl}^-}^{(3)} = 2n_{\text{CaCl}_2} = 2 \times 3 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Application numérique : $n_{\text{Cl}^-}^T = 0,02 + 0,06$

$n_{\text{Cl}^-}^T = 0,08 \text{ mol}$

Donc, $[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}^T}{V}$

AN: $[\text{Cl}^-] = \frac{0,08}{0,25}$ $[\text{Cl}^-]_T = 0,32 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

• Pour Ca^{2+} : $n_{\text{Ca}^{2+}}^T = n_{\text{Ca}^{2+}}^{(2)} + n_{\text{Ca}^{2+}}^{(3)}$

Trouvons $n_{\text{Ca}^{2+}}^{(2)}$: (E_2) donne : $n_{\text{Ca}^{2+}}^{(2)} = n_{\text{CaBr}_2}$;

$$n_{\text{CaBr}_2} = C_{\text{CaBr}_2} \times V_{\text{CaBr}_2} = 0,5 \times 0,05$$

$$n_{\text{Ca}^{2+}}^{(2)} = 0,025 \text{ mol}$$

Trouvons $n_{\text{Ca}^{2+}}^{(3)}$:

(E_3) donne : $n_{\text{Ca}^{2+}}^{(3)} = n_{\text{CaCl}_2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Ainsi, $n_{\text{Ca}^{2+}}^T = 0,025 + 0,03$

D'où : $n_{\text{Ca}^{2+}}^T = 0,055 \text{ mol}$

$[\text{Ca}^{2+}]_T = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}^T}{V} = \frac{0,055}{0,25}$ $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0,22 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

• Pour Br^- : $n_{\text{Br}^-}^{\text{T}} = n_{\text{Br}^-}^{(2)} + n_{\text{Br}^-}^{(4)}$

Trouvons $n_{\text{Br}^-}^{(2)}$: (E_2) donne : $\frac{n_{\text{Br}^-}^{(2)}}{2} = \frac{n_{\text{CaBr}_2}}{1}$

$$n_{\text{Br}^-}^{(2)} = 2n_{\text{CaBr}_2} = 2C_{\text{CaBr}_2} \times V_{\text{CaBr}_2}$$

$$= 2 \times 0,5 \times 0,05 ; n_{\text{Br}^-}^{(2)} = 0,05 \text{ mol}$$

Trouvons $n_{\text{Br}^-}^{(4)}$: $n_{\text{Br}^-}^{(4)} = n_{\text{NaBr}} = \frac{m_{\text{NaBr}}}{M(\text{NaBr})}$

$$n_{\text{Br}^-}^{(4)} = 0,1 \text{ mol}$$

D'où : $n_{\text{Br}^-}^{\text{T}} = 0,05 + 0,1$ $n_{\text{Br}^-}^{\text{T}} = 0,15 \text{ mol}$

Ainsi, $[\text{Br}^-]_{\text{T}} = \frac{n_{\text{Br}^-}^{\text{T}}}{V} = \frac{0,15}{0,25}$ $[\text{Br}^-]_{\text{T}} = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$

2) Electroneutralité :

$$n \times \sum[\text{cations}] = n \times \sum[\text{anions}]$$

$$[\text{Na}^+] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Br}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Application numérique :

$$0,48 + 2 \times 0,22 = 0,6 + 0,32$$

0,92 = 0,92 : donc l'électroneutralité vérifie.

Exercice (17) :

La mesure du pH d'une solution donne $\text{pH} = 4,3$.

- 1) Calculer la concentration en ions H_3O^+ de la solution.
- 2) Le pH étant connu à 0,05 unité près, déterminer l'incertitude absolue et l'incertitude relative qui en résultent sur la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Réponses:

1) D'après la définition du pH on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq.}} = 10^{-\text{pH}} \quad \text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

2) Le pH de la solution étant connu à 0,05 unité

près, on a : $4,25 \leq \text{pH} \leq 4,35$, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}} = 10^{-4,25} = 5,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{min}} = 10^{-4,35} = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}} = 10^{-4,25} = 5,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{min}} = 10^{-4,35} = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}, \end{array} \right.$$

$$\text{d'où : } \Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,575 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1},$$

$$\text{et : } \frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 11,5 \% , \text{ soit } 12 \%$$

Exercice (18) :

La mesure du pH du coca-cola donne $\text{pH} = 2,7$ à 0,1 unité près. Calculer la concentration en ions hydronium de cette boisson et l'incertitude relative

$\frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ sur sa détermination.

Réponses:

La définition du pH donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq.}} = 10^{-\text{pH}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,7} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Pour pH} = 2,6 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 2,51.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Pour pH} = 2,7 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 2,00.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Pour pH} = 2,8 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,58.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$\Delta \text{pH} = 0,1$ conduit donc à une incertitude d'environ $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ sur la détermination de la concentration molaire en ions hydronium, soit à une incertitude relative.

$$\frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.10^{-4}}{2.10^{-3}} = 0,25 = 25\%$$

Une variation de pH de 0,1 unité près conduit donc à une incertitude relative d'environ 25% sur la détermination de la concentration molaire en ions hydronium.

Exercice (19) :

Le pH d'une solution aqueuse est égal à 0,4 : peut-on calculer sa concentration molaire volumique en ions H_3O^+ ?

Réponses:

Par définition : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Mais cette relation n'est valable que si la solution n'est pas trop concentrée : il faut $1 \leq \text{pH} \leq 13$.

Ce n'est pas le cas ici : $\text{pH} = 0,4 < 1$

Il en résulte que nous ne savons pas calculer la concentration molaire volumique en ions H_3O^+ pour cette solution.

Exercices d'amélioration

Exercice (1): En solution aqueuse, l'acide nitrique (HNO_3) est totalement dissocié en ions hydronium H_3O^+ et ions nitrate NO_3^- . Il en est de même de l'acide chlorhydrique (HCl) qui est dissocié en ions H_3O^+ et ions Cl^- .

On donne : en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{N} = 14$; $\text{Ca} = 40$.

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit successivement les composés suivants :

- une solution d'acide chlorhydrique de volume $V_1 = 40$ mL et de concentration $C_1 = 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

- une solution d'acide nitrique de volume $V_2 = 25$ mL et de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

- une masse $m_3 = 1$ g de chlorure de calcium solide CaCl_2 ;

- une masse $m_4 = 2$ g de nitrate de calcium solide $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

On complète le tout à 250 mL avec de l'eau distillée.

1) a) Ecrire les équations de dissolution des (4) composés ci-dessus cités et celle de l'autoprotolyse de l'eau.

b) Faire le bilan des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.

2) Déterminer la quantité de matière de chacun des ions présents dans cette solution sachant qu'aucune réaction chimique n'a lieu.

3) En déduire leur concentration.

4) Vérifier que les concentrations trouvées sont en accord avec l'équation d'électroneutralité.

5) Déterminer le pH de la solution.

Réponses partielles: 2) $n_{\text{Cl}^-} = 0,03 \text{ mol}$; $n_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0212 \text{ mol}$; $n_{\text{NO}_3^-} = 0,0344 \text{ mol}$; $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,022 \text{ mol}$.

3) $[\text{Cl}^-] = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0,0848 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,1376 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,088 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,14 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4) $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] \Rightarrow 0,2576 = 0,2576$. 5) $\text{pH} \approx 1$.

Exercice (2): La mesure du pH d'une solution a donné $\text{pH} = 2,3$, incertitude absolue sur cette mesure est $\pm 0,05$.

a) Quelle est l'incertitude absolue et l'incertitude relative sur cette concentration ?

b) Mêmes questions pour l'ion hydroxyde comparer les incertitudes relatives sur les concentrations.

Exercice (3): On refroidit 100 mL d'eau pure de 100°C à 0°C .

Déterminer la quantité de matière d'ions H_3O^+ disparue.

On donne : à 100°C $\text{p}K_e = 12,4$, à 0°C $\text{p}K_e = 14,9$.

Exercice (4): Trouver deux nombres A et B tels que $pK_e = \frac{A}{T} + B$ où T est la température absolue ($0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$), sachant que $pK_e = 14$ à 24°C et $pK_e = 14,94$ à 0°C .

- 1) Préciser les unités de A et de B.
- 2) En déduire à 100°C le pK_e et le pH de l'eau pure à cette température.
- 3) Sachant que la précision d'une mesure sur le P^H est en général de 0,1 unité près. Trouver l'intervalle de température autour de 24°C où l'on peut utiliser un pH-mètre sans tenir compte des concentrations de température.

Réponses partielle: A = 3176; B = 3,3 ; 1) A [$^\circ\text{K}$], B [constante] ; 2) $pK_e = 11,8$; pH = 5,9

3) Intervalle de température autour de 24°C est : $18^\circ\text{C} < 24^\circ\text{C} < 29^\circ\text{C}$.

Exercice (5): On démontre que le P^H de l'eau pure est une fonction affine de $\frac{1}{T}$,

T étant la température absolue en $^\circ\text{K}$, on peut écrire : $pH = \frac{A}{T} + B$. A et B étant des constants, en déduire la température pour la quelle $pH = 6,2$. On donne : $pH = 7$ à 25°C , $P^H = 6,5$ à 60°C . **Réponses partielles:** A = 1417,6 \approx 1418 ; B = 2,24 d'où : $t = 85^\circ\text{C}$.

Exercice (6): Extrait Bac 2^{ème} partie (Guinée) Session-1989 T_{SM}.

Le produit ionique de l'eau pure à différentes températures est donné par le tableau ci-dessous :

T ^{°C}	0	15	25	50	75
Ke	$0,12 \cdot 10^{-14}$	$0,45 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$20 \cdot 10^{-14}$

- 1) Etablir la relation entre Ke et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 2) Déduire la relation entre le pH et pKe de l'eau.
- 3) Calculer le pH de l'eau pure aux différentes températures.
- 4) Comment évolue le pH en fonction de la température.

Réponses partielles: 1) $Ke = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$; 2) $pH = \frac{1}{2}(-\log Ke)$

3) $t = 0^\circ\text{C}$: pH = 7,46 ; $t = 15^\circ\text{C}$: pH = 7,17 ; $t = 25^\circ\text{C}$: pH = 7 ; $t = 50^\circ\text{C}$: pH = 6,63 ; $t = 75^\circ\text{C}$: pH = 6,35.

Exercice (7): Le produit ionique Ke de l'eau vaut :

$1,2 \cdot 10^{-15}$ à 0°C ; $6,8 \cdot 10^{-10}$ à 20°C ; $9 \cdot 10^{-14}$ à 40°C ; $9,6 \cdot 10^{-14}$ à 60°C .

En déduire le pH de l'eau pure à ces différentes températures. Conclure.

Exercice (8): Calculer le pH dans les cas suivants :

- a) Solution A est telle que : $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^4$.
- b) Solution B renferme $2 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions H_3O^+ par litre.
- c) 200 ml d'une solution C contiennent 10^{-4} mol d'ions OH^- .
- d) La solution D résulte : $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = 10^{-9}$.

Exercice (9): Exprimer en fonction de pH et pKe le rapport $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]}$.

Exercice (10): Une solution de Volume V = 100 ml contient $5,6 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions

H_3O^+ . Quel est son pH ? La solution est-elle acide, basique ou neutre ?

Exercice (11): Quelles sont les quantités de matière des ions H_3O^+ et OH^- présents dans 2 l d'une solution de pH égal à 3,5 ?

Exercice (12): Citez deux solutions courantes acides, basiques et neutres.

Exercice (13): On refroidit 1 l d'eau pure de 25°C à 20°C le pH prend la valeur 7,1. Déterminer la quantité d'ions H_3O^+ (ou OH^-) disparue.

Exercice (14): Si, dans de l'eau distillée du laboratoire $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10$ fois $[\text{OH}^-]$, quel est son pH ?

Exercice (15): A 25°C , on mesure le pH de trois solutions aqueuses A, B, et C, on trouve : $\text{pH}_A = 2,7$; $\text{pH}_B = 5,8$ et $\text{pH}_C = 11,3$. Déterminer les concentrations en ions hydronium et hydroxyde de chacune de ces solutions.

Exercice (16): 1) Une solution contient des ions hydronium à la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = (1,33 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

a) Calculer les limites entre lesquelles se situe le pH de la solution.
b) Comparer les incertitudes relatives sur la concentration et sur le pH (l'incertitude relative est le rapport entre l'incertitude absolue et la valeur elle-même).

2) La mesure du pH a donné $3,9 \pm 0,1$.

a) Calculer les valeurs extrêmes de la concentration en ions hydronium de cette solution que l'on peut déduire de cette mesure.

b) Comparer les incertitudes relatives sur le pH et sur la concentration en ions hydronium.

Exercice (17): Avec un pH-mètre, les mesures sont effectuées avec une incertitude de $\frac{1}{10}$ d'unité de pH, c'est-à-dire, lorsqu'on lit $\text{pH} = 2$, cela signifie $1,9 \leq \text{pH} \leq 2,1$.

1) Entre quelles valeurs est comprise la molarité en ions H_3O^+ ?

Soit $\Delta [\text{H}_3\text{O}^+]$ la moitié de l'écart entre ces deux valeurs.

En déduire $\frac{\Delta [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ (l'exprimer en %). Commenter ce résultat.

2) Mêmes questions pour $\text{pH} = 12$.

3) Evaluer dans les cas 1) et 2) les molarités en ions OH^- .

Exercice (18): a) Expliquez la dissociation de l'eau pure et donnez la structure des ions formés.

b) Définir le produit ionique de l'eau et préciser l'influence de la température.

c) L'eau est-elle une base ou un acide ? Justifiez votre réponse.

d) Quelle verrerie doit-on utiliser pour réaliser une dilution ?

e) Que traduit l'équation d'électroneutralité d'une solution ? L'écrire pour une

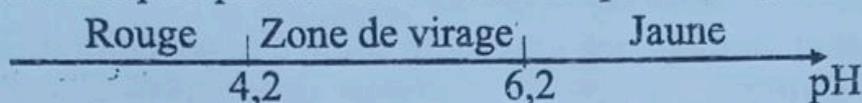
solution obtenue par dissolution de chlorure de calcium et de nitrate de cuivre dans de l'eau pure, sachant que les ions dissous ne réagissent ni entre eux ni avec l'eau.

Exercice (19): Calculer le pH de l'eau pure à 50°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau $K_e = 5,5 \cdot 10^{-14}$. Définir à cette température, une solution acide, basique, neutre.

Exercice (20): Calculer le coefficient α de l'eau pure à 10°C et à 50°C sachant qu'à ces températures le p K_e de l'eau vaut respectivement 14,5 et 13,3.

Indication : utiliser le produit ionique de l'eau. Réponses : $\alpha_{10^\circ\text{C}} = 1,01 \cdot 10^{-9}$ $\alpha_{50^\circ\text{C}} = 4,03 \cdot 10^{-9}$.

Exercice (21): Le rouge de méthyl est un indicateur coloré, dont les caractéristiques peuvent être résumées par le diagramme ci-après :



Quelle couleur prend cet indicateur coloré :

- en présence d'une solution de pH = 7 ?
- en présence d'une solution dont la molarité en ions H_3O^+ est égale à $8 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$?
- en présence d'une solution contenant 10^{-9} mol d'ions OH^- pour 200 cm^3 ?

Indication : Déterminer d'abord le pH de chaque solution.

Réponses : a) jaune; b) rouge; c) orange (couleur de la zone de virage).

Exercice (22): 1) Déterminer les moles d'eau présentes dans un bécher contenant un volume $V = 1 \text{ l}$ d'eau pure à 25°C.

2) Dans l'eau pure, à 25°C on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.

En déduire le rapport du nombre de molécules d'eau ionisées au nombre total de molécules d'eau (degré de dissociation de l'eau).

On donne : Masse molaire de l'eau : $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau $\rho = 1000 \text{ kg.cm}^{-3}$.

Exercice (23): On effectue le mélange des solutions ioniques suivantes :

- Solution de sulfate de potassium K_2SO_4 : $C_1 = 0,15 \text{ mol.l}^{-1}$, $V_1 = 400 \text{ ml}$,
- Solution de nitrate de potassium KNO_3 : $C_2 = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, $V_2 = 100 \text{ ml}$,
- Solution de carbonate de potassium K_2CO_3 : $C_3 = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, $V_3 = 200 \text{ ml}$.

- Faire l'inventaire de tous les ions présents dans le mélange et calculer la concentration de chacun d'eux en mol.l^{-1} .
- Vérifiez la neutralité électrique de la solution.

Exercice (24): Le sulfate de sodium du commerce est un solide ionique hydraté de formule $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

- Quelle masse de ce composé faut-il placer dans une fiole jaugée de 250 ml pour que la solution aqueuse obtenue après dissolution ait une concentration de

0,2 mol. ℓ^{-1} ?

b) Quelles sont alors les concentrations des ions Na^+ et SO_4^{2-} qu'elle contient, sachant que la dissolution du sulfate de sodium s'accompagne d'une dispersion totale de ses ions ?

c) Quelle masse de chlorure de sodium faudrait-il peser pour obtenir 100 ml de solution aqueuse de même concentration en Na^+ ?

Données :

•Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H})=1$; $M(\text{O})=16$; $M(\text{Na})=23$; $M(\text{S})=32$; $M(\text{Cl})=35,3$.

Exercice (25): Sur l'étiquette d'une bouteille d'eau minérale, la composition suivante est indiquée :

cations	(en $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$)	anions	(en $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$)
Ca^{2+}	64,7	Cl^-	14
Mg^{2+}	2,0	SO_4^{2-}	24
K^+	1,5	PO_4^{3-}	0,02
Na^+	donnée illisible	NO_3^-	3,96
		HCO_3^-	177

1) Calculer la molarité de chacun des ions dont on connaît la concentration.

2) En utilisant le fait que cette eau minérale, de $\text{pH} = 7,2$, est électriquement neutre.

Calculer la molarité des ions Na^+ , ainsi que leur concentration en $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$. (C'est la donnée illisible sur l'étiquette.)

Indication : 1) Voir page 6, relation entre la concentration molaire (C) et la concentration massique (C_m).

2) En plus des ions indiqués sur l'étiquette, cette eau minérale contient, comme toute solution aqueuse, des ions H_3O^+ et OH^- . AN : $[\text{Na}^+] = 0,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$ $C_{\text{Na}^+} = 9,9 \text{ mg}\cdot\ell^{-1}$.

Exercice (26): Calculer les pourcentages de molécules d'eau dissociées à 0°C et 30°C sachant que pour l'eau pure, les pH valent respectivement 7,47 et 6,92.

Commenter. Donnée : masse volumique de l'eau : $1 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ aux deux températures.

Exercice (27): On considère l'eau pure à 60°C , le $\text{pH} = 6,5$. Déduisez-en le K_e à 60°C . Comparez le résultat à la valeur du produit ionique de l'eau à 25°C ;

$K_e = 10^{-14}$. Expliquez pourquoi K_e à 60°C est Supérieur à K_e à 25°C .

Exercice (28): L'étiquette d'une eau de Volvic indique la concentration massique (exprimée en $\text{mg}\cdot\ell^{-1}$) des principaux ions présents dans l'eau vendue sous cette marque :

a) Cations : Calcium (10,4), magnésium (6,0), Sodium (8,0), Potassium(5,4) ;

b) Anions : Chlorure (7,5), nitrate (4,0), Sulfate (6,7), hydrogénocarbonate (64,0).

1° Donner la formule de chacun des ions.

2° Calculer leur concentration en $\text{mmol}\cdot\ell^{-1}$.

3° Compte tenu de la précision des mesures, l'électroneutralité de la solution est-elle vérifiée ?

Chapitre(I): Acides et bases en solution aqueuse - pH.

I-2/-

*Acides forts et Bases fortes en
solution aqueuse.*

Mon Bac !

J'ai besoin de l'essentiel pour réussir.

I-2/- Acides forts et Bases fortes en solution aqueuse. Durée : (6^H)

Objectifs :

- 1-Définir un acide fort, une base forte.
- 2-Citer quelques acides forts et bases fortes.
- 3-Connaître l'équation-bilan de la dissolution des acides forts et bases fortes dans l'eau.
- 4-Etablir la relation entre le pH et la concentration des acides et bases.

Documentation :

- Commentaire du programme guinéen par : INRAP et PSE ;
- Collection Eurin-gié Terminale C-E et D;
- Collection Tomasino Terminale;
- Savoir et savoir-faire;
- Et autres.

Déroulement :

Chapitre I : acides et bases en solution aqueuse – pH.

I-2/- Acides forts et bases fortes.

Sommaire:

Généralisation (4^H)

I-2-1/- Acides forts (2^H) :

- a) Définition
- b) Equation bilan de la dissolution.
 - Quelques exemples d'acides forts.
- c) Retenons.
- d) Expressions de pH.
- e) Dilution.
- e-1) Dilution des acides forts.
- e-2) Dissolution des gaz.

I-2-2/- Les bases fortes (2^H).

- a) Définition
- b) Equation bilan de la dissolution.
 - Quelques exemples de bases fortes.
- c) Retenons.
- d) Réaction d'obtention des bases fortes.
- e) Expression de pH.
- f) Dilution.
- f-1) Dilution des bases fortes.

f-2) Dissolution des cristaux basiques.

1-2-3/- Exemples d'études (2^H).

3-1/- Etude la solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) (1^H).

a) Préparation d'une solution de HCl.

b) Etude qualitative.

- Identification des constituants.

- Ecrire les équations des réactions en solution aqueuse ainsi que celle de l'eau.

- Recensement des espèces chimiques.

c) Etude quantitative.

Détermination de la concentration des espèces chimiques.

- Expressions du pH.

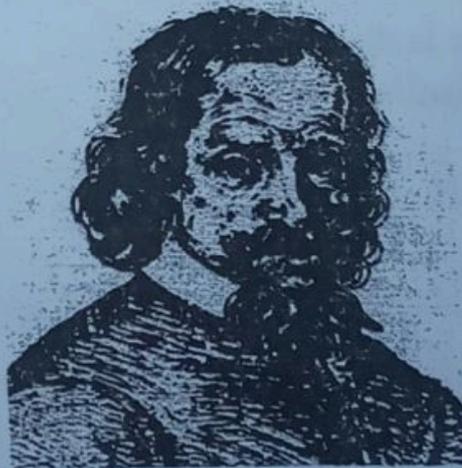
- Produit ionique de l'eau.

- Electroneutralité.

- Conservation de la matière.

3-2/- Etude de la solution aqueuse d'hydroxyde de Sodium (1^H).

Même plan de travail que 3-1.



Johann Rudolf Glauber

Allemand (1604-1670)

Chimiste, Pharmacien.

Il fut le premier scientifique moderne
à fabriquer de l'acide chlorhydrique (HCl).

Généralisation.I-2-1/- Les acides forts.Essentiels du coursa) Définition :

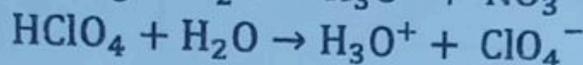
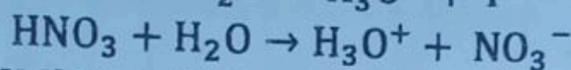
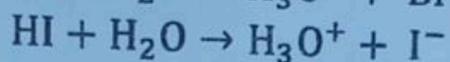
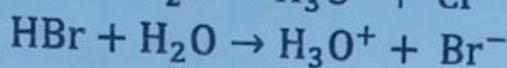
Les acides forts sont des substances chimiques qui réagissent avec l'eau en produisant des ions hydronium (ou oxonium) H_3O^+ au cours d'une réaction totale.

b) Equation bilan de la réaction:

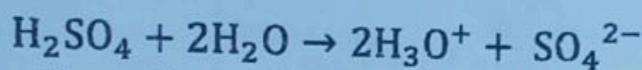
Soit HA: ← acide fort ; $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

• Exemples d'acides forts

- Monoacides forts : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$



- Diacides forts :

c) A retenir : Un acide est fort si :

- son acidité réelle est égale à son acidité

potentielle : $C_A = [H_3O^+]$: ← monoacides forts

$2C_A = [H_3O^+]$: ← diacides forts

$nC_A = [H_3O^+]$: ← polyacides forts

- son degré (facteur ou coefficient) de dissociation

(α) est égal à l'unité : $\alpha = 1$ ou $\alpha = 100\%$.

$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_A}$: ← monoacides forts

$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{2C_A}$: ← diacides forts

d) Expressions du pH :• Cas des solutions diluées :

$$C_A \in [10^{-6}; 10^{-1}] \text{ mol.l}^{-1}$$

→ Monoacides forts :

$$pH = -\log C_A; C_A = 10^{-pH} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

→ Diacides forts :

$$pH = -\log 2C_A; C_A = \frac{10^{-pH}}{2} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

• Cette équation b) est pour un monoacide fort.

• Pour un polyacide fort on a :



HCl :

acide chlorhydrique

HBr :

acide bromhydrique

HI :

acide iodhydrique

HNO₃ :

acide nitrique

HClO₄ :

acide perchlorique

H₂SO₄ :

acide sulfurique

• Polyacides forts :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{nC_A}$$

• Polyacides forts

$$pH = -\log nC_A$$

$$C_A = \frac{10^{-pH}}{n} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

• Cas des solutions trop diluées:

$$C_A \in [10^{-n}; 10^{-7}] \text{ (mol.l}^{-1}\text{) avec } n \geq 7.$$

À une température quelconque :

→ Monoacides forts : $\text{pH} = -\log(\sqrt{K_e} + C_A)$

→ Diacides forts : $\text{pH} = -\log(\sqrt{K_e} + 2C_A)$

À 25°C:

→ Monoacides forts : $\text{pH} = -\log(10^{-7} + C_A)$

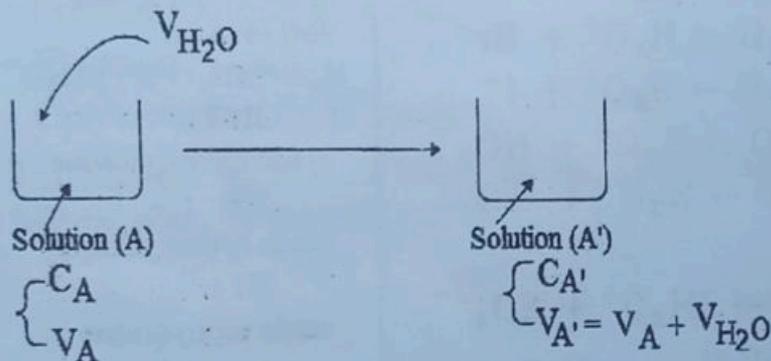
→ Diacides forts : $\text{pH} = -\log(10^{-7} + 2C_A)$

• Cas des solutions concentrées : $C \geq 1 \text{ mol.l}^{-1}$

(Hors programme car il faut l'utilisation du pH-mètre).

e) Dilution :

e-1) Dilution des acides forts :



D'après le principe de dilution :

$$n_A = n_{A'} \Leftrightarrow C_A V_A = C_{A'} V_{A'}$$

$$\text{ainsi, } C_A V_A = C_{A'} (V_A + V_{H_2O})$$

• Effet de dilution :

- Augmentation du volume
- Diminution de la concentration
- Élévation du pH
- La quantité de matière reste inchangée : $n_i = n_f$

• Taux de dilution (β) :

$$\beta = \frac{V_{\text{solution obtenue}}}{V_{\text{solution prélevée}}} = \frac{V_{A'}}{V_A} = \frac{V_A + V_{H_2O}}{V_A}$$

$$\text{ou : } \beta = \frac{C_i}{C_f} = \frac{C_A}{C_{A'}}$$

NB :

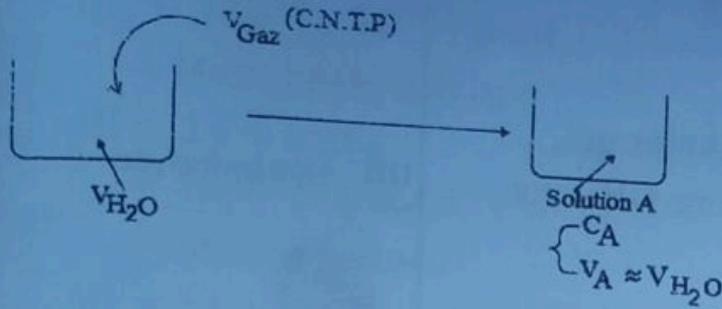
Taux de dilution

Ou :

- Facteur de dilution
- Nombre de dilution
- Rapport de dilution
- Coefficient de dilution

Noté : β ou r

e-2) Dissolution des gaz :



Le principe de la conservation de la matière :

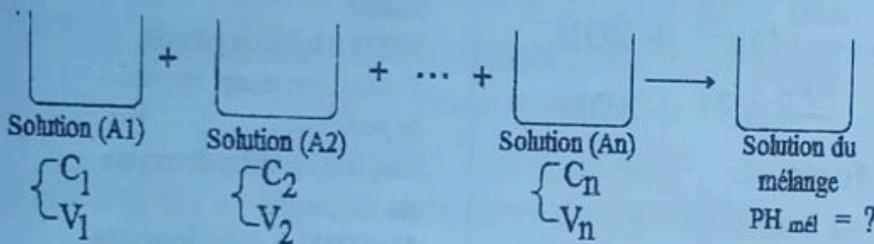
$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{v_{\text{gaz}}}{V_M} = C_A \times V_{H_2O}$$

D'où : $v_{\text{gaz}} = C_A \times V_{H_2O} \times V_M$

$\text{pH} = -\log C_A ; C_A = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.l}^{-1}$

• Mélange des acides forts :

Soient $A_1; A_2$ et A_n des solutions d'acides forts.



• pH du mélange ou pH final :
 $\text{pH}_{\text{mélange}} = \text{pH}_{\text{final}}$

• Concentration du mélange ou concentration finale :
 $C_{\text{mélange}} = C_{\text{finale}}$

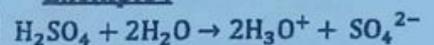
NB :

Avec les polyacides forts :

$$n_{H_3O^+} = n \eta_A = n C_A V_A$$

n : Indice de l'hydrogène de l'acide ou la charge de l'ion passif de l'acide.

Exemple :



$$n_{H_3O^+} = 2n_A = 2C_A V_A$$

• Mélange: HCl + H₂SO₄

Soient : HCl solution (1)

H₂SO₄ solution (2)

$$\text{pH}^f = -\log \frac{C_1 V_1 + 2C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Trouvons le pH du mélange : $\text{pH}_{\text{mélange}} = -\log C_f$

Principe de la conservation de la matière : $n_i = n_f$

$$n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_n$$

$$n_1 = C_1 V_1 ; n_2 = C_2 V_2 ; n_n = C_n V_n$$

Ainsi : $C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n = C_f V_f$

avec $V_f = V_1 + V_2 + \dots + V_n$

On a : $C_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$

D'où : $\text{pH}_{\text{mélange}} = -\log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$

$$\text{pH}_1 = -\log C_1 \Rightarrow C_1 = 10^{-\text{pH}_1} (\text{mol.l}^{-1})$$

$$\text{pH}_2 = -\log C_2 \Rightarrow C_2 = 10^{-\text{pH}_2} (\text{mol.l}^{-1})$$

$$\text{pH}_n = -\log C_n \Rightarrow C_n = 10^{-\text{pH}_n} (\text{mol.l}^{-1})$$

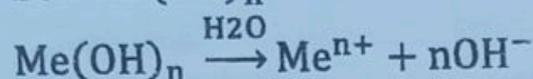
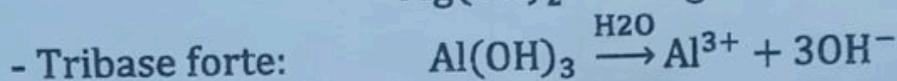
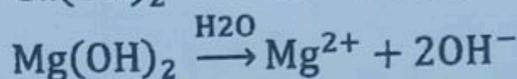
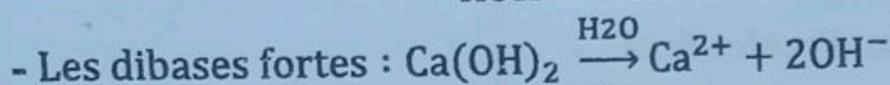
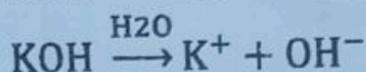
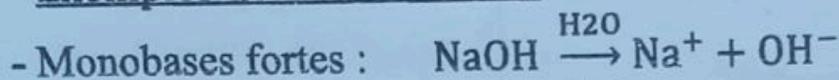
I-2-2/- Les bases fortes

Essentiels du coursa) Définition :

Les bases fortes sont des espèces chimiques qui, mise en solution aqueuse libèrent les ions OH^- par une réaction totale.

b) Equation bilan de la dissolution :

Soit $\text{Me}(\text{OH})_n$: ← base forte ;

• Exemples des bases fortes :c) A retenir: Une base est dite forte si:

- sa basicité réelle est égale à sa basicité

potentielle: $C_B = [\text{OH}^-]$: ← monobases fortes

$2C_B = [\text{OH}^-]$: ← dibases fortes

$nC_B = [\text{OH}^-]$: ← polybases fortes

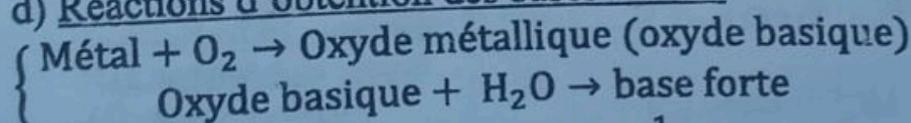
- Son coefficient de dissociation est égal à l'unité

(1) soit cent pour cent: $\alpha = 1$ ou $\alpha = 100\%$.

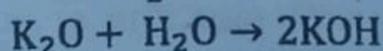
$$\alpha = \frac{[\text{HO}^-]}{C_B} : \leftarrow \text{monobases forte}$$

$$\alpha = \frac{[\text{HO}^-]}{2C_B} : \leftarrow \text{dibases fortes}$$

$$\alpha = \frac{[\text{HO}^-]}{nC_B} : \leftarrow \text{polybases fortes}$$

d) Réactions d'obtention des bases fortes :

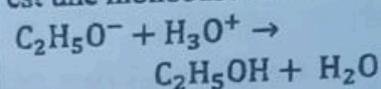
Exemples: • Pour le KOH : $2\text{K} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}$



OH^- = ion hydroxyde.

Me : c'est le métal.
n : valence du métal.

Ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$:
est une monobase forte



NaOH : hydroxyde de Sodium aussi appelé la soude.

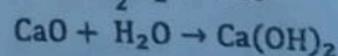
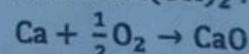
KOH : hydroxyde de Potassium aussi appelé la potasse.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: dihydroxyde de calcium

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: dihydroxyde de magnésium

$\text{Al}(\text{OH})_3$: trihydroxyde d'aluminium

• Pour le $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



e) Expressions du pH :

• Cas des solutions diluées :

$$C_B \in [10^{-6}; 10^{-1}] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

→ Monobases fortes :

$$pH = 14 + \log C_B \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$C_B = 10^{pH-14} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

→ Dibases fortes :

$$pH = 14 + \log 2C_B \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$C_B = \frac{10^{pH-14}}{2} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

• Cas des solutions trop diluées :

$$C_B \in [10^{-n}; 10^{-7}] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \text{ avec } n \geq 7$$

→ Monobases fortes :

$$pH = 14 + \log(10^{-7} + C_B) \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

→ Dibases fortes :

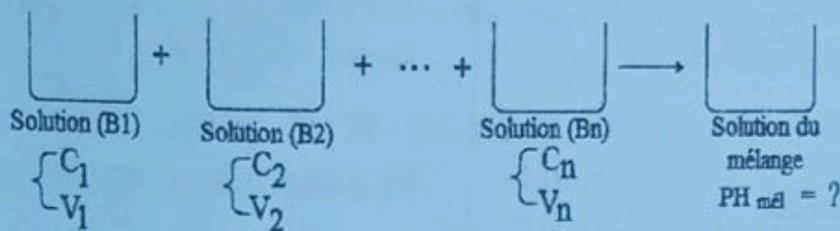
$$pH = 14 + \log(10^{-7} + 2C_B) \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

• Cas des solutions concentrées: $C_B \geq 1$ (mol.l⁻¹)

(hors programme)

* Mélange des bases fortes :

Soient B₁, B₂ et B_n des solutions de bases fortes.



Trouvons le pH du mélange :

$$p_{mél}^H = 14 + \log[OH^-]_{mél.} \quad \text{Ou} \quad p_f^H = 14 + \log C_f$$

Principe de la conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_n$$

$$n_1 = C_1 V_1; n_2 = C_2 V_2; n_n = C_n V_n$$

$$\text{Ainsi : } C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n = C_f V_f$$

$$\text{on a : } C_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

$$\text{D'où : } pH_{mélange} = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

• En général, à une température quelconque le pH d'une solution aqueuse de base forte, cas des solutions diluées se calcule : $pH = pK_e + \log n C_B$

• En général à T°C ; cas des solutions trop diluées :

$$pH = pK_e + \log(\sqrt{K_e} + n C_B)$$

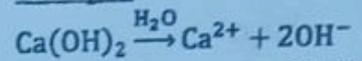
$$V_f = V_1 + V_2 + \dots + V_n$$

Pour les polybases fortes :

$$n_{OH^-} = n \eta_B = n C_B V_B$$

n : Valence du métal.

Exemple:



$$n_{OH^-} = 2n_{Ca(OH)_2} = 2C_B V_B$$

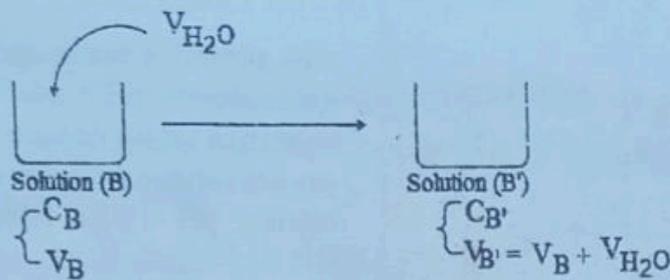
• Mélange :

NaOH et Ca(OH)₂

Soient : NaOH Solution (1)

Ca(OH)₂ Solution (2)

$$pH_f = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + 2C_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

f) Dilutionf-1) Dilution des bases fortes:

D'après le principe de dilution :

$$n_B = n_{B'} \Rightarrow$$

$$C_B V_B = C_{B'} V_{B'} \Leftrightarrow C_B V_B = C_{B'} (V_B + V_{H_2O})$$

$$pH_B = 14 + \log C_B \Rightarrow C_B = 10^{pH_B - 14} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$pH_{B'} = 14 + \log C_{B'} \Rightarrow C_{B'} = 10^{pH_{B'} - 14} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

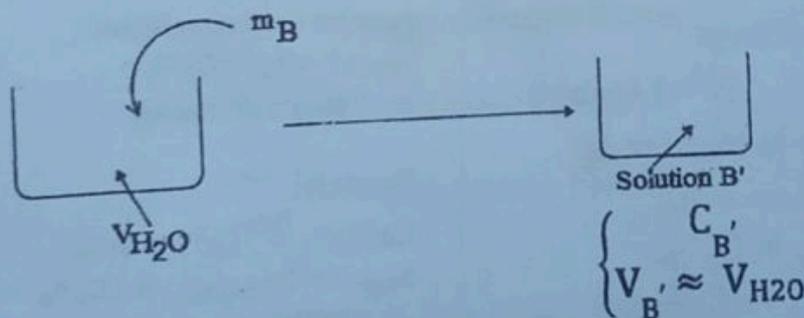
* Effet de dilution:

- Augmentation du volume
- Diminution de la concentration
- Diminution du pH
- Sans changer la quantité de matière: $n_i = n_f$

* Taux de dilution (β):

$$\beta = \frac{V_{\text{solution obtenue}}}{V_{\text{solution prélevée}}} = \frac{V_{B'}}{V_B} = \frac{V_B + V_{H_2O}}{V_B}$$

$$\text{Ou : } \beta = \frac{C_i}{C_f} = \frac{C_B}{C_{B'}}$$

f-2) Dissolution des cristaux basiques:

Conservation de la matière :

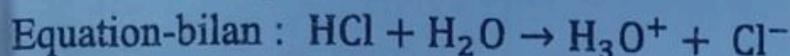
$$n_i = n_f \Rightarrow n_B = n_{B'}$$

$$\frac{m_B}{M_{(B)}} = C_{B'} \times V_{B'} \Rightarrow m_B = C_{B'} \times V_{B'} \times M_{(B)}$$

m_B : masse du cristal basique.
 V_B : volume reste invariant.

1-2-3/- Exemples d'étude3-1-Etude de la solution aqueuse de HCla) Préparation d'une solution aqueuse de HCl

On prépare une solution aqueuse de HCl par dissolution de HCl gazeux dans l'eau. La dissolution est **exothermique**.

b) Etude qualitative:b-1) Identification des constituants.• **Pour H_3O^+ :**

- Action sur les indicateurs colorés.

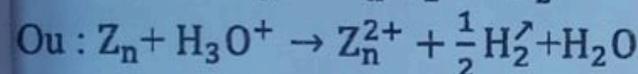
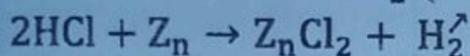
Exemple : Hélianthine vire au rouge.

BBT vire au jaune

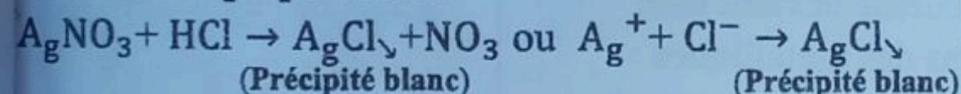
Rouge de méthyl vire au rouge

Phénophtaléine devient incolore

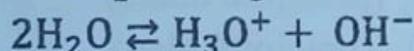
- Action sur les métaux : H_2^{\uparrow} (Petite détonation)

• **Pour Cl^- :**

Réaction de préparation :

b-2) Les équations des réactions en solution aqueuse

ainsi que celle de l'eau : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

b-3) Recensement des espèces chimiques présentes

dans la solution : H_3O^+ ; Cl^- ; OH^-

c) Etude quantitative

Détermination de la concentration des espèces chimiques :

- Expression du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

Vocabulaire:

Précipité : solide apparaissant au sein d'un liquide lors d'une transformation chimique.

Tome 1 : Acides et bases en solution aqueuse - pH

- À la neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$

La solution étant acide : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ donc $[OH^-]$ négligeable devant $[H_3O^+]$

Alors, on a : $[Cl^-] \approx [H_3O^+]$

- À la conservation de la matière :

$n_{HCl \text{ introduit}} = n_{Cl^-} + n_{HCl \text{ en solution}}$

En divisant l'équation par V, il vient :

$C_a = [Cl^-] + [HCl] \Rightarrow [HCl] = C_a - [Cl^-] = 0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$.

3-2) Etude de la solution aqueuse de NaOH

a) Préparation d'une solution aqueuse de NaOH.

On prépare une solution aqueuse de NaOH par dissolution des cristaux de NaOH dans l'eau ; la dissolution est **exothermique**.

b) Etude qualitative

b-1) Identification des constituants

• **Pour OH^-** : - Utilisation des papiers pH :

Exemple : Hélianthine vire au Jaune.

BBT vire au Bleu

Rouge de méthyl vire au jaune

Phénophtaléine devient rose

- Action des cations des métalliques :

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ (précipité vert)

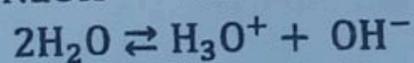
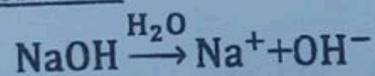
$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ (précipité rouille)

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ (précipité blanc)

$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$ (précipité bleu)

• **Pour Na^+** : → Test à la flamme

b-2) Réactions de dissociation:



b-3) Recensement des espèces chimiques : H_3O^+ ;

OH^- ; Na^+

c) Etude quantitative:

Détermination de la concentration des espèces chimiques :

- Expression du pH :

$$\text{pH} = 14 + \log C_B \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{À } 25^\circ\text{C } [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- À la neutralité électrique :

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

La solution étant basique, $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$.

Donc la concentration des ions H_3O^+ serait négligeable devant celle des ions OH^- .

$$\text{Ainsi, } [\text{Na}^+] \approx [\text{OH}^-] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- A la conservation de la matière :

$$n_{\text{NaOH introduit}} = n_{\text{Na}^+} + n_{\text{NaOH en solution}}$$

En divisant l'équation par V (le volume de la

solution), il vient : $C_b = [\text{Na}^+] + [\text{NaOH}]$

$$[\text{NaOH}] = C_b - [\text{Na}^+] = 0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

• La base étant forte :

$$C_B = [\text{OH}^-]$$

Exercices avec corrigés

Exercice (1):

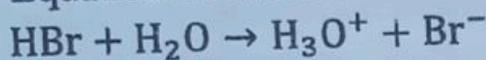
Une solution aqueuse de l'acide bromhydrique (HBr) de concentration $C_A = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ de $\text{pH} = 3$.

Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

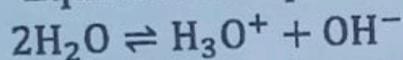
Que peut-on dire de cette solution ?

Réponses :

• Equation de dissociation :



• Equilibre ionique de l'eau :



Il en résulte que les différentes espèces chimiques présentes dans cette solution aqueuse sont :

les ions H_3O^+ ; OH^- et Br^- et les molécules HBr.

Calculons les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{AN: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{AN: } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

• La neutralité électrique :

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

$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ alors $[\text{OH}^-]$ est négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Ainsi: $[\text{Br}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$

Donc, $[\text{Br}^-] \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

• La conservation de la matière :

$$[\text{HBr}]_d + [\text{HBr}]_r = C_A$$

$$[\text{HBr}]_r = C_A - [\text{Br}^-] \quad [\text{HBr}]_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$$

- Il n'y a pas de molécules HBr en solution : HBr est un monoacide fort. C'est une solution d'acide fort.

L'acide bromhydrique, monoacide fort, est **totale**ment dissocié.

AN : Application Numérique

• Produit ionique de l'eau à 25°C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Conseils :

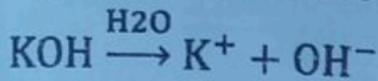
Il est fondamental de savoir apprécier les populations minoritaires ou ultra-minoritaires : dans les calculs, n'hésitez pas à la négliger.

Exercice (2):

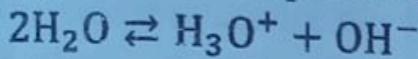
Une solution de potasse (KOH) de concentration $C_B = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a un $\text{pH} = 10$.
Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

Réponses :

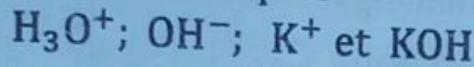
• Equation de la dissociation :



• Equilibre ionique de l'eau :



* Inventaire des espèces chimiques :



Calculons les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{AN: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Produit ionique de l'eau : $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

AN : $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10}}$ à 25°C

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

• La neutralité électrique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] :$$

alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligeable devant $[\text{OH}^-]$

Ainsi: $[\text{K}^+] \approx [\text{OH}^-]$. Donc, $[\text{K}^+] \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

• La conservation de la matière :

$$[\text{KOH}]_d + [\text{KOH}]_r = C_B \quad [\text{KOH}]_r = C_B - [\text{K}^+]$$

$$[\text{KOH}]_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (3):

On dispose d'un volume $V = 10 \text{ ml}$ d'acide iodhydrique de concentration $C = 6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

a) Calculer le pH de la solution.

b) On ajoute un volume $V' = 90 \text{ ml}$ d'eau pure à la solution précédente; quelle est la valeur du pH du mélange ?

Remarque :

On néglige en général de noter dans les équations bilans que tous les ions sont hydratés. Exemples : K^+ , ac

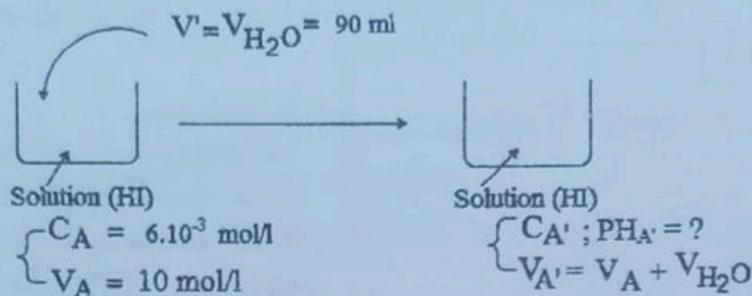
Réponses :

a) Calculons le pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log C_A \quad \text{AN : } \text{pH} = -\log 6 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{D'où : } \text{pH} = 2,23$$

b)



Trouvons le pH du mélange :

$$\text{pH} = -\log C_{A'} \quad ; \quad \text{Cherchons } C_{A'}$$

•Principe de dilution :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_A = n_{A'} \Leftrightarrow C_A V_A = C_{A'} V_{A'}$$

$$\text{Ainsi : } C_A V_A = C_{A'} (V_A + V_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$\Rightarrow C_{A'} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{AN : } C_{A'} = \frac{6 \cdot 10^{-3} \times 10}{100} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

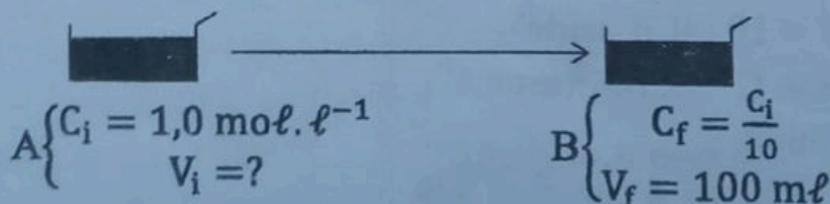
$$\text{Il vient : } \text{pH} = -\log 6 \cdot 10^{-4} \quad \text{d'où : } \text{pH} = 3,23$$

Exercice (4):

On dispose au laboratoire d'une solution A de concentration $C_i = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$.

Quel volume faut-il prélever pour obtenir 100 ml d'une solution B diluée dix fois par rapport à A ?

Réponses :



La solution B sera diluée 10 fois, cela signifie que :

$$C_f = \frac{C_i}{10} = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$$

La solution diluée aura un volume $V_f = 100 \text{ ml}$ et une concentration $C_f = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$; nous connaissons la concentration initiale C_i . (Voir le schéma ci-dessus).

Principe de dilution :

$n_i = n_f \Leftrightarrow C_i V_i = C_f V_f$, nous pouvons calculer le volume à prélever V_i :

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{0,10 \times 100 \cdot 10^{-3}}{1,0} = 10^{-2} \ell \quad V_i = 10 \text{ ml}$$

Il faut donc prélever 10 ml de la solution A du laboratoire et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

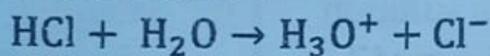
• Le volume à en prélever est le volume initial V_i .

Exercice (5):

Quelles sont la concentration molaire volumique et la concentration massique volumique d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 3,1$.

Réponses :

Equation de dissociation :



• La concentration molaire volumique :

$$C_A = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{AN: } C_A = 10^{-3,1} \Rightarrow C_A = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

• La concentration massique : $C_m = C_A \times M(A)$

$$\text{AN: } C_m = 7,9 \cdot 10^{-4} \times 36,5 ; C_m = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ g.l}^{-1}$$

$$M(A) = M(\text{HCl})$$

Exercice (6):

Une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) de molarité $C = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a un $\text{pH} = 11,6$.

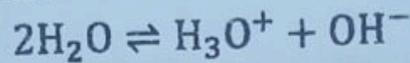
1)-Calculer la molarité en ions OH^- de cette solution.

2)-Montrer que l'hydroxyde de potassium est une base forte.

Réponses :

• Equation de la dissociation : $\text{KOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{OH}^-$

• Equilibre ionique de l'eau :



1) Calculons la molarité en ions OH^- de cette Solution :

D'après le produit ionique de l'eau

On a : $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C

Soit : $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}}$

d'où : $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$

AN : $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

2) La basicité réelle est égale à la basicité potentielle : $C_B = [\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

L'hydroxyde de potassium est une base forte.

Ces ions sont hydratés.

Par définition on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

On pouvait aussi utiliser :

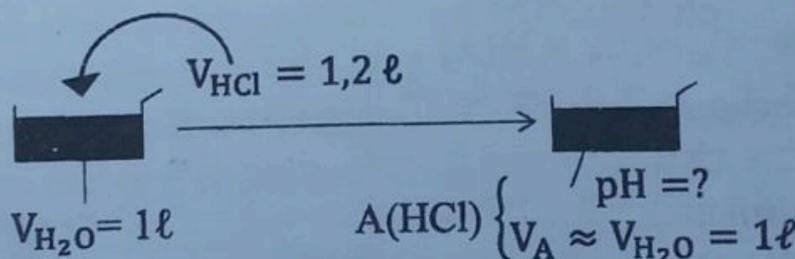
$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_B}$$

Si $\alpha = 1$ la base est forte.

Exercice (7):

On dissout 1,2 l de chlorure d'hydrogène dans 1 l d'eau pure à 25°C . La dissolution n'entraîne pas de variation de volume. Quel est le pH de la solution obtenue ? • Volume molaire à 25°C : 24 l.mol^{-1} .

Réponses :



• La dissolution n'entraîne pas la variation de volume : $V_i = V_f$; V_i est $V_{\text{H}_2\text{O}}$ et V_f est V_A

Alors $V_A \approx V_{\text{H}_2\text{O}}$

• La solution obtenue étant une solution de monoacide fort (HCl), le pH se calcule :

$\text{pH} = -\log C_A$; Trouvons C_A :

• Conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{V_{\text{HCl}}}{V_M} = C_A \times V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$C_A = \frac{V_{\text{HCl}}}{V_M \times V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,2}{24 \times 1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Ainsi : } P_A^{\text{H}} = -\log 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 5$$

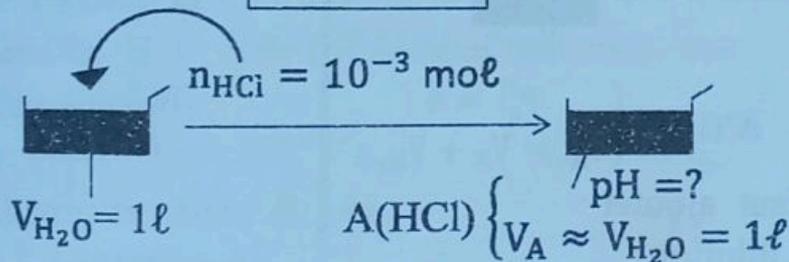
$$\text{D'où : } P_A^{\text{H}} = 1,31$$

Exercice (8):

On dissout 0,001 mole de chlorure d'hydrogène dans 1 l d'eau.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.
- Décrire deux expériences montrant la nature des ions présents dans la solution.
- Quel est le pH de la solution obtenue ?
- On prélève 50 ml de la solution précédente. Quel volume d'eau faut-il ajouter pour préparer une solution de pH égale à 4 ?

Réponses :



- L'équation-bilan de la réaction entre HCl et H_2O : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- Les ions présents dans la solution : H_3O^+ et Cl^-

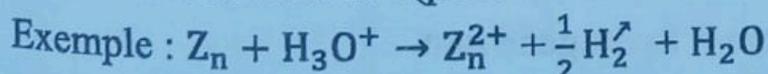
• Pour les ions H_3O^+ :

- Action sur les indicateurs colorés :

Exemples : BBT vire au jaune

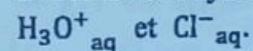
Hélianthine vire au rouge

- Action sur les métaux : (petit détonation de H_2)



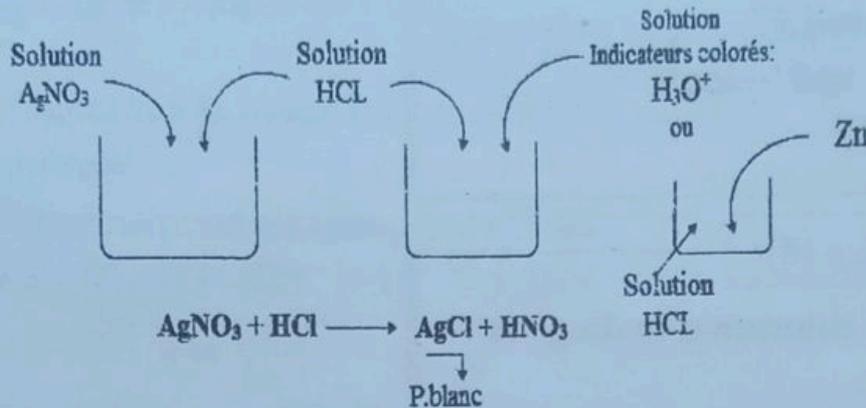
• Pour les ions Cl^- :

Les ions sont hydratés :



- Réaction de précipitation : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$
(Précipité blanc)

En résumé :



c)- Le pH de la solution obtenue : $pH = -\log C_A$

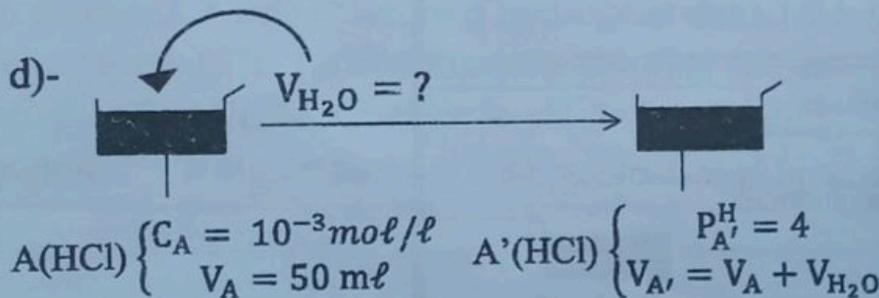
Trouvons C_A :

Conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_{HCl} = C_A \times V_{H_2O}$$

$$C_A = \frac{n_{HCl}}{V_{H_2O}} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Ainsi ; le $pH = -\log 10^{-3}$ D'où : $pH = 3$



- Le volume d'eau qu'il faut ajouter :

Principe de dilution :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow \eta_A = \eta_{A'} \Leftrightarrow C_A V_A = C_{A'} V_{A'}$$

$$C_A V_A = C_{A'} (V_A + V_{H_2O}) \Rightarrow V_{H_2O} = \frac{C_A V_A}{C_{A'}} - V_A$$

$$\text{Ou : } V_{H_2O} = V_A \left(\frac{C_A}{C_{A'}} - 1 \right)$$

$$\text{AN: } C_{A'} = 10^{-P_{A'}^H} = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \quad V_{H_2O} = 450 \text{ ml}$$

Exercice (9):

a)- Quel volume de gaz bromure d'hydrogène faut-il dissoudre dans 5l d'eau pure pour obtenir une solution de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$?

• Volume molaire dans les conditions de l'expérience vaut : $24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b)-La solution obtenue a un pH égal à 1,7.
Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution ; Calculez leur concentration et montrez que le bromure d'hydrogène est un monoacide fort.

Réponses :

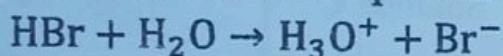
a) La quantité de matière HBr introduite dans les 5 l d'eau est :

$$n_{\text{HBr}} = C_a V = 2 \times 10^{-2} \times 5 = 10^{-1} \text{ mol.}$$

1 mol de gaz occupe un volume de 24 l ; 10^{-1} mol correspond à un volume égal à $24 \times 10^{-1} = 2,4 \text{ l}$.

Il faut dissoudre 2,4 l de gaz HBr dans les 5 l d'eau.

b) HBr réagit sur l'eau selon l'équation :



Montrons que la réaction est totale.

• Dressons l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution :

-Molécules : H_2O , HBr (molécules restantes, non ionisées a priori) ;

-Ions : H_3O^+ , Br^- , OH^-

• Utilisons la valeur du pH ;

pH = 1,7 entraîne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,7} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

• Exprimons le produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

• Traduisons l'électroneutralité de la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Br}^-], \text{ il vient :}$$

$$[\text{Br}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-], \text{ Comme } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]:$$

$$[\text{Br}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

• Exprimons la conservation de la matière (atome de brome):

$$C_a = [\text{Br}^-] + [\text{HB}_r]$$

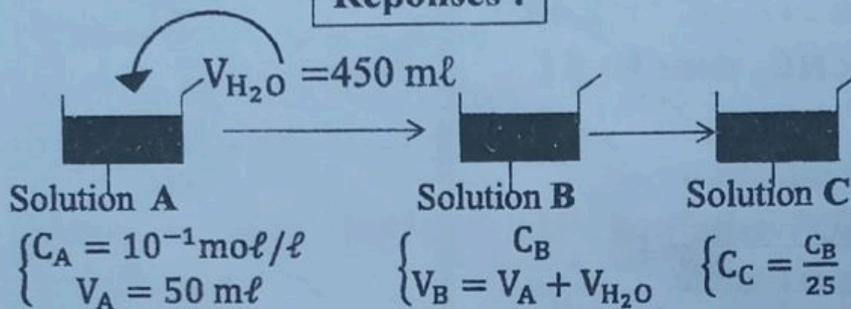
$$\text{Il vient : } [\text{HB}_r] = C_a - [\text{Br}^-] = 0 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Il n'y a pas de molécules HB_r en solution : HB_r est un monoacide fort.

Exercice (10):

Une solution A possédant une concentration égale à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. On prélève 50 ml de A auxquelles on ajoute 450 ml d'eau. On obtient une solution B. On dilue B 25 fois. On obtient une solution C. Quelle est la concentration de C ?

Réponses :



-Trouvons la concentration de la solution C :

$$C_C = \frac{C_B}{25} ; \text{ Cherchons } C_B :$$

$$n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow$$

$$C_A V_A = C_B (V_A + V_{H_2O}) \quad \text{Ainsi, } C_B = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{H_2O}}$$

$$\text{AN : } C_B = \frac{10^{-1} \times 50}{500} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Donc : } C_C = \frac{10^{-2}}{25} \quad \text{D'où : } C_C = 4.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

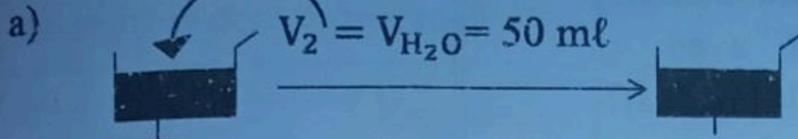
Exercice (11):

Une solution d'acide chlorhydrique S a un $\text{pH} = 2,4$.

a) Dans $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de cette solution, on ajoute $V_2 = 50 \text{ cm}^3$ de l'eau pure ; Quel est le pH final ?

b) Combien faudrait-il ajouter de l'eau pure à 10 cm^3 de S pour que le pH augmente d'une unité.

Réponses :



Solution S (HCl)

$$\begin{cases} P_S^H = 2,4 \\ V_1 = 10 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

Solution S' (HCl)

$$\begin{cases} P_f^H = ? \\ V_{S'} = V_1 + V_2 \end{cases}$$

-Le pH de la solution finale :

$$\text{HCl : Monoacide fort : } P_f^H = -\log C_f$$

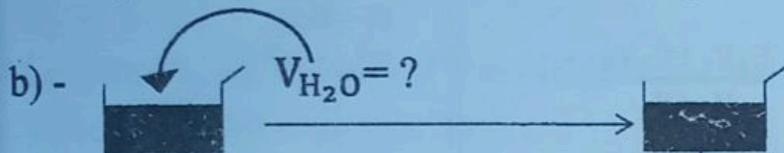
Trouvons

$$C_f n_i = n_f \Leftrightarrow C_1 V_1 = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

$$C_1 = 10^{-P_S^H} = 10^{-2,4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{On a : } C_f = \frac{4 \cdot 10^{-3} \times 10}{60} = 6,610^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } \text{pH} = -\log 6,610^{-4} \quad \text{D'où } \text{pH} = 3,2$$



Solution S (HCl)

$$\begin{cases} P_S^H = 2,4 \\ V_1 = 10 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

Solution S' (HCl)

$$\begin{cases} P_{S'}^H = P_S^H + 1 \\ V_{S'} = V_{H_2O} + V_S \end{cases}$$

-Le volume d'eau pure qu'il faut ajouter :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C_S V_S = C_{S'} V_{S'}$$

$$C_S V_S = C_{S'} (V_S + V_{H_2O})$$

$$V_{H_2O} = \frac{C_S V_S}{C_{S'}} - V_S = V_S \left(\frac{C_S}{C_{S'}} - 1 \right)$$

$$C_S = C_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$P_{S'}^H = P_S^H + 1 = 2,4 + 1 = 3,4$$

$$\text{Alors, } C_{S'} = 10^{-P_{S'}^H} = 10^{-3,4}$$

$$C_{S'} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

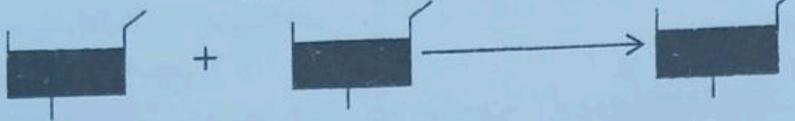
$$\text{AN : } V_{H_2O} = 10 \left(\frac{4 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-4}} - 1 \right)$$

$$\text{D'où : } V_{H_2O} = 90 \text{ cm}^3$$

Exercice (12):

On mélange $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ de solution HNO_3 de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ avec $V_2 = 20 \text{ cm}^3$ de solution de HCl , le $\text{pH} = 2,7$. Quel est le pH du mélange obtenu ?

Réponses :



Solution HNO_3	Solution HCl	Solution obtenue
$\begin{cases} C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l} \\ V_1 = 100 \text{ cm}^3 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{pH} = 2,7 \\ V_2 = 20 \text{ cm}^3 \end{cases}$	$\{\text{pH}_{\text{mél}} = ?\}$

• HNO_3 et HCl sont des monoacides forts
Voir page 35.

-Trouvons le pH du mélange obtenu :

Conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_1 + n_2 = n_f$$

$$\Rightarrow C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_f V_f$$

Or $V_f = V_1 + V_2$ Ainsi: $C_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$

On a: $\text{pH}_{\text{mél}} = -\log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$

$$C_2 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,7} = 10^{0,3} \cdot 10^{-3};$$

$$C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{AN: } \text{pH}_{\text{mél}} = -\log \frac{10^{-2} \times 10^2 + 2 \cdot 10^{-3} \times 20}{120}$$

D'où : $\text{pH}_{\text{mél}} = 2,1$

$$C_f = C_{\text{mél}}$$

$$\text{pH}_{\text{mél}} = \text{pH}_f$$

Exercice (13):

a)-On dispose d'une solution (1) d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et d'une solution (2) d'hydroxyde de potassium de concentration $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Calculer le pH respectif de chacune de ces solutions.

b)-On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ ml}$ de la solution (1) avec un volume $V_2 = 50 \text{ ml}$ de la solution (2).

Quel est le pH de la solution obtenue ?

Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques dans le mélange.

Réponses :

a) • L'hydroxyde de sodium est une monobase forte ; nous sommes dans les conditions où la formule $\text{pH} = 14 + \log C_b$ s'applique, avec

$$C_b = C_1 :$$

$$\text{pH}_1 = 14 + \log C_1 = 14 + \log 5 \cdot 10^{-3} = 11,7$$

• Le même raisonnement s'applique à la solution d'hydroxyde de Potassium :

$$\text{pH}_2 = 14 + \log C_2 = 14 + \log 10^{-3} = 11$$

b) La quantité de matière d'ions OH^- apportés par la solution (1) au mélange est égale à :

$$n_1 = C_1 V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \times 10 \times 10^{-3}$$

$$n_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'ions OH^- apportés par la solution (2) au mélange vaut :

$$n_2 = C_2 V_2 = 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} \quad n_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Le mélange contient donc la quantité totale d'ions

OH^- : η_{OH^-} est égale à :

$$n_1 + n_2 = 5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Dans le mélange : } [\text{OH}^-] = \frac{\eta_{\text{OH}^-}}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-4}}{(10+50) \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Le produit ionique de l'eau permet d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-3}} = 5,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'où le $\text{pH}_{\text{mélange}}$ est égal à 11,2

-Dans le mélange, on trouve les espèces chimiques

suivantes : -molécules : H_2O

-ions : Na^+ ; K^+ ; OH^- ; H_3O^+

La quantité d'ions Na^+ est égale à celle apportée par l'hydroxyde de sodium ; la quantité d'ions ; K^+ est égale à celle apportée par l'hydroxyde de potassium ; il vient :

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_1}{V_1+V_2} = \frac{5.10^{-5}}{60.10^{-3}} = 8,3.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{n_2}{V_1+V_2} = \frac{5.10^{-5}}{60.10^{-3}} = 8,3.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Vérifiez que l'électroneutralité de la solution est respectée :

Dans le mélange, on trouve :

- espèces majoritaires : Na^+ ($8,3.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$);
 K^+ ($8,3.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$); OH^- ($1,7.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$).
- espèce minoritaire : H_3O^+ ($5,9.10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$).

Exercice (14):

Une eau industrielle ne contenant que de l'acide chlorhydrique a un pH égal à 4,2. Quelle dilution faut-il subir à cette eau avant de la rejeter en rivière si l'on veut que son pH soit supérieur à 6,2. On admettra que l'eau utilisée pour la dilution a un pH voisin de 7.

Réponses :



Eau industrielle : HCl

$$\begin{cases} \text{pH} = 4,2 \\ V_A = ? \end{cases}$$



Solution obtenue

$$\{\text{pH}' > 6,2$$

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C_A V_A = C_{A'} V_{A'}$$

$$C_A V_A = C_{A'} (V_A + V_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$\frac{C_A V_A}{V_A} = \frac{C_{A'} (V_A + V_{\text{H}_2\text{O}})}{V_A} \quad \text{Ainsi : } C_A = C_{A'} \left(\frac{V_A + V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_A} \right)$$

$$\text{Or } \beta = \frac{V_{\text{O} \text{obtenue}}}{V_{\text{O} \text{prélevée}}} = \frac{V_A + V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_A}$$

$$\text{On a : } C_A = C_{A'} \cdot \beta \Rightarrow \beta = \frac{C_A}{C_{A'}}$$

$$\text{pH} = -\log C_A \Rightarrow C_A = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,2}$$

$$C_A = 6,310^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH}' = -\log C_{A'} \Rightarrow C_{A'} = 10^{-\text{pH}'} = 10^{-6,2}$$

$$C_{A'} = 6,310^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{AN: } \beta = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{6,310^{-7}} = 10^2 \quad \beta = 100$$

Il faut diluer cette eau industrielle de 100 fois au moins, avant de la rejeter en rivière.

Exercice (15):

Calculer le pH d'une solution aqueuse de NaOH de concentration $C_b = 2.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.

Réponses :

• Equation de dissociation : $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

• Equilibre ionique de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

La concentration de la solution appartient à l'intervalle : $[10^{-n}, 10^{-7}] \text{ mol.l}^{-1}$ avec $n \geq 7$, donc la solution de NaOH est trop diluée, malgré que NaOH est une monobase forte :
 $\text{pH} = 14 + \log C_b$ ne convient pas.

Ainsi, $\text{pH} = 14 + \log(C_b + 10^{-7})$ à 25°C

AN : $\text{pH} \approx 7,1$

• On pouvait procéder autrement :

$C_b \in [10^{-n}, 10^{-7}] \text{ mol.l}^{-1}$ avec $n \geq 7$, alors la solution de NaOH est trop diluée : il faut tenir compte de la concentration des ions H_3O^+ provenant de l'équilibre d'autoprotolyse (ou ionique) de l'eau.

• Neutralité électrique: $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

$$\text{Ainsi, } [\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-] + K_e = [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^2 - [\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-] - K_e = 0 ;$$

$$[\text{Na}^+] = C_b = 2.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{D'où l'équation : } [\text{OH}^-]^2 - 2.10^{-8}[\text{OH}^-] - 10^{-14} = 0$$

$$\text{Poser : } [\text{OH}^-] = X \text{ on a : } X^2 - 2.10^{-8} X - 10^{-14} = 0$$

Résoudre l'équation : $X < 0$ à rejeter, $X > 0$,

$$[\text{OH}^-] = X(+), \text{ puis calculer } \text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

En général : Si $C_b \in [10^{-n}, 10^{-7}] \text{ mol.l}^{-1}$.

Neutralité électrique de la solution s'écrit :

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

produit ionique:

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

Ainsi,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + nC_b[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

En résolvant l'équation ci-dessus, on trouve

$X < 0$ à rejeter,

$X > 0$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = X(+)$

D'où $\text{pH} = -\log X$

Exercice (16):

1) Soit une solution aqueuse de l'acide bromhydrique (HBr) de concentration $C_A = 2.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ et de volume 200 cm^3 .
Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

2) A la solution précédente, on ajoute 250 cm^3 d'eau, que devient le nouveau pH et en déduire les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

Réponses :

1)

• Equation de dissociation : $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$

• Equilibre d'autoprotolyse de l'eau: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Inventaires : H_3O^+ , OH^- , Br^- , HBr et H_2O

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A = 2.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2.10^{-6}} = 0,5.10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-]$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$: alors $[\text{OH}^-]$ est négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{Br}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{Br}^-] = 2.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

• Conservation de la matière :

$$[\text{HBr}]_d + [\text{HBr}]_r = [\text{HBr}]_i$$

$$[\text{Br}^-] + [\text{HBr}]_r = C_A \Rightarrow [\text{HBr}]_r = C_A - [\text{Br}^-]$$

$$[\text{HBr}]_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$$

2) $\text{pH} = 6,1$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 8.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$;

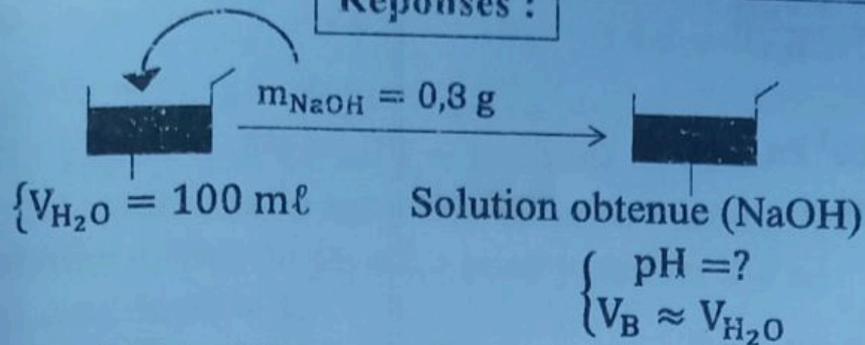
$$[\text{OH}^-] = 1,26.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$[\text{Br}^-] \approx 8.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} ; [\text{HBr}]_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (17):

On dissout 0,8 g de NaOH dans 100 ml d'eau.
Calculer le pH de cette solution.

Réponses :



Calculons le pH : $\text{pH} = 14 + \log C_B$

Cherchons C_B :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{m_B}{M_B} = C_B \times V_{H_2O} \Rightarrow$$

$$C_B = \frac{m_B}{M_B \times V_{H_2O}} ; C_B = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

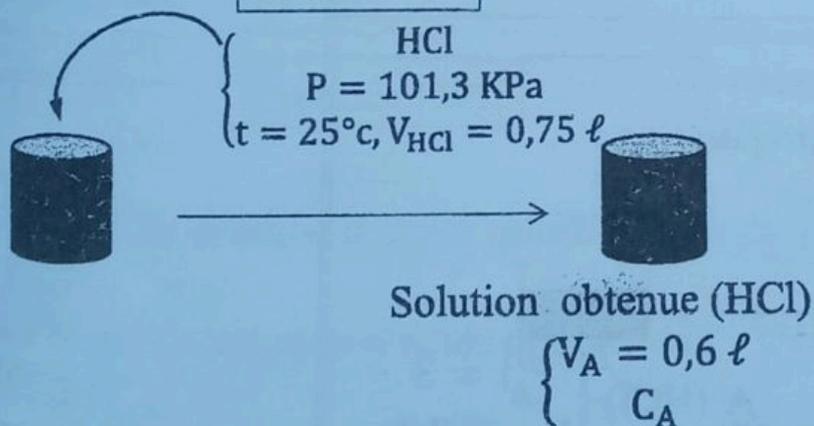
D'où : $\text{pH} = 13,3$

Exercice (18):

Le ballon utilisé pour l'expérience du jet d'eau, a un volume de $0,75 \ell$, il a été rempli sous une pression de $101,3 \text{ KPa}$ à 25°C avec du chlorure d'hydrogène sec. En fin d'expérience, on obtient $0,6 \ell$ de solution, tout le gaz HCl étant dissous.

- 1) Calculer la quantité (en mol) de gaz HCl dissous.
- 2) En déduire le pH de la solution ainsi préparée.

Réponses :



Equation de la réaction :



- 1) La quantité de matière de HCl dissous :

$$PV_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}RT \Rightarrow n_{\text{HCl}} = \frac{P \cdot V_{\text{HCl}}}{R \cdot T};$$

$$T = t + 273 = 298^\circ\text{K}$$

$$P = 101,3\text{KPa} = 101,3 \cdot 10^3\text{Pa}$$

$$= 1,013 \cdot 10^5\text{Pa} = 1\text{ atm}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{AN : } n_{\text{HCl}} = \frac{1 \times 0,75}{0,082 \times 298} = 0,03 \text{ mol}$$

$$\text{D'où : } n_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2) Déduisons-en le pH de la solution obtenue :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_{\text{HCl}} = C_A V_A \Rightarrow$$

$$C_A = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Solution}}} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{0,6} \quad C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{Ainsi } \text{pH} = -\log C_A = -\log 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{D'où } \text{pH} = 1,3$$

Exercice (19):

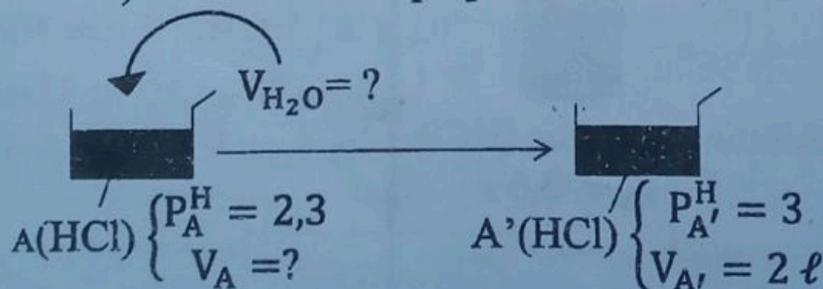
Une solution d'acide chlorhydrique a un pH de 2,3.

1) A l'aide de cette solution, on souhaite préparer 2 ℓ de solution ayant un pH égal à 3 ; Comment procéder ? On précisera, notamment, la verrerie nécessaire pour cette préparation.

2) Quel volume de gaz HCl, pris à 25°C sous une pression de 101,3 KPa, faut-il dissoudre dans 2 ℓ d'eau pure pour obtenir la même solution ?

Réponses :

1)- Procédure de préparation :



$$n_A = n_{A'} \Leftrightarrow C_A V_A = C_{A'} V_{A'} \Rightarrow V_A = \frac{C_{A'} V_{A'}}{C_A}$$

$$C_{A'} = 10^{-\text{pH}_{A'}^H}; \quad C_A = 10^{-\text{pH}_A^H}$$

$$AN : V_A = \frac{10^{-3} \times 2}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \ell \quad V_A = 0,4 \ell = 400 \text{ ml}$$

$$V_{A'} = V_A + V_{H_2O} \Rightarrow V_{H_2O} = V_{A'} - V_A$$

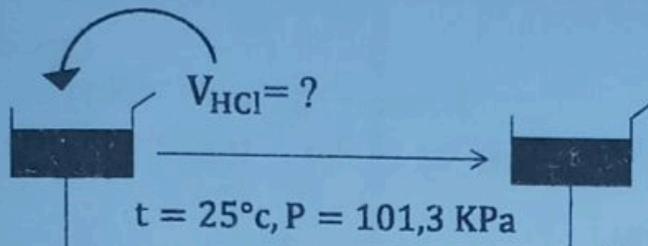
$$AN : V_{H_2O} = 2 - 0,4 = 1,6 \ell = 1600 \text{ ml}$$

Il faut ajouter 1600 ml d'eau dans 400 ml de solution de HCl de pH = 2,3 pour préparer 2 l de solution de pH = 3.

- La verrerie : .bécher ;

.Pipette jaugée ; .Fiole jaugée

2)-



$$V_{H_2O} = 2 \ell$$

$$A'(\text{HCl}) \begin{cases} \text{pH}_{A'} = 3 \\ V_{A'} = 2 \ell \end{cases}$$

-Le volume de gaz HCl:

$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{V_{HCl}}{V_M} = C_{A'} V_{A'}$$

$$V_{HCl} = C_{A'} \times V_{A'} \times V_M ; C_{A'} = 10^{-\text{pH}_{A'}}$$

$$AN: V_{HCl} = 10^{-3} \times 2 \times 22,4$$

$$V_{HCl} = 44,8 \cdot 10^{-3} \ell = 44,8 \text{ ml}$$

NB : C'est un exercice du livre collection Eurin-gié où $V_M = 24,5 \ell/\text{mol}$, donc pour avoir la même réponse qu'eux, il faut utiliser leur volume molaire.

Pour eux : $V_{HCl} \approx 49 \text{ ml}$.

Exercice (20):

On mélange :

- $V_1 = 40 \text{ ml}$ de solution d'acide chlorhydrique de pH = 1,45

- $V_2 = 120 \text{ ml}$ de solution d'acide nitrique de pH = 1,85 ;

- $V_3 = 100 \text{ ml}$ d'eau.

1)- Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques dans ce mélange.

2)- Calculer le pH du mélange obtenu.

Réponses :

Désignons par C_1 et C_2 les concentrations molaires respectives des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

1)- Calculons les concentrations molaires des différentes espèces chimiques dans ce mélange :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2 + V_3} = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = 6,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

2)- Calculons le pH du mélange obtenu :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{D'où : pH} = 1,9$$

Exercice (21):

(Extrait Bac-Guinée 1996 T-SE).

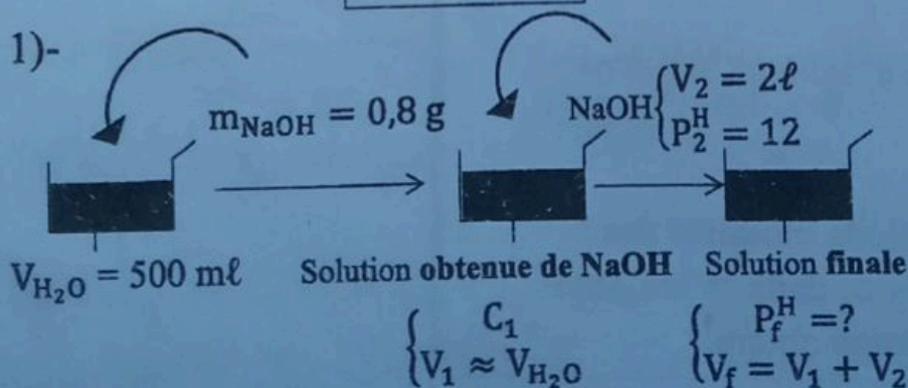
1) On dissout 0,8 g d'hydroxyde de Sodium dans 500 ml d'eau pure. À la solution obtenue, on ajoute 2 l d'une solution d'hydroxyde de Sodium de pH = 12. Quel est le pH de la solution finale ?

2) L'hydroxyde de potassium ou potasse, KOH donne avec l'eau une réaction totale. On mélange 400 ml de solution d'hydroxyde de potassium de pH = 11,5 avec 200 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH = 11.

Quel est le pH de la solution ainsi préparée ?

Réponses :

1)-



Equation de dissolution : $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

-Le pH de la solution finale : $\text{P}^{\text{H}}_{\text{f}} = 14 + \log C_{\text{f}}$

Conservation de la matière :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_1 + n_2 = n_f \Rightarrow C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_f V_f$$

$$\Rightarrow C_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

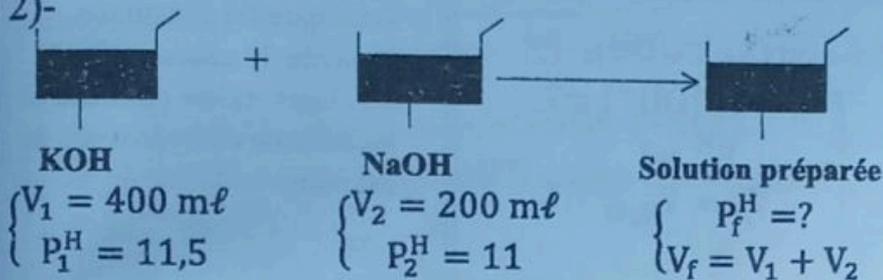
Ainsi : $\text{P}^{\text{H}}_{\text{f}} = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$

• $C_1 = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (Voir schéma précédent)

• $C_2 = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

AN : $\text{P}^{\text{H}}_{\text{f}} = 12,3$

2)-



Equations des réactions : $\text{KOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{OH}^-$

$\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

• Le pH de la solution préparée :

$$\text{P}^{\text{H}}_{\text{f}} = 14 + \log \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$C_1 = 10^{\text{P}_1^{\text{H}}-14} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_2 = 10^{\text{P}_2^{\text{H}}-14} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

AN : $\text{P}^{\text{H}}_{\text{f}} = 11,38$

Exercice (22):

(Extrait Bac-Guinée 2000 T-SE).

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donne avec l'eau une réaction totale tant que la solution n'est pas saturée ; la solution obtenue est souvent appelée eau de chaux.

On dissout 0,5 g d'hydroxyde de calcium dans 500 ml d'eau.

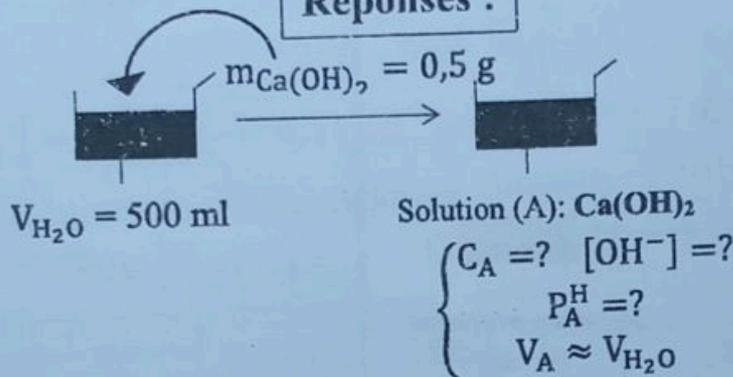
1) Ecrire l'équation de la réaction de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec

l'eau.

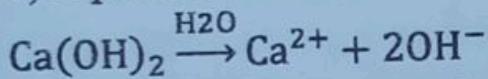
2) Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue ; en déduire $[OH^-]$ et le pH de la solution A.

3) On ajoute, à A, 500 ml d'une solution B d'hydroxyde de sodium de pH inconnu. Le pH de la solution C obtenue est 12,2 ; en déduire le pH inconnu.

Réponses :



1) Equation de la réaction :



2) Calculons la concentration de la solution A de $Ca(OH)_2$:

$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{m_{Ca(OH)_2}}{M(Ca(OH)_2)} = C_A V_A$$

$$\Rightarrow C_A = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{M(Ca(OH)_2) \times V_{H_2O}}$$

AN : $C_A = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

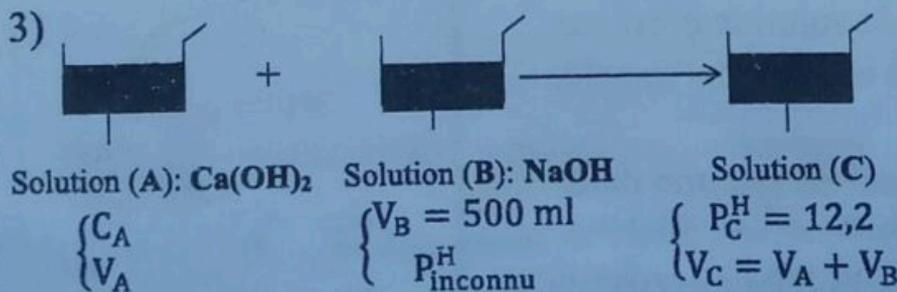
- Déduisons-en $[OH^-] = 2C_A = 2 \times 1,35 \cdot 10^{-2}$

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

- Le pH de la solution obtenue :

$$pH = 14 + \log 2C_A \text{ ou } pH = 14 + \log [OH^-]$$

AN : $pH = 12,43$

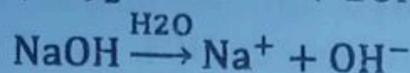
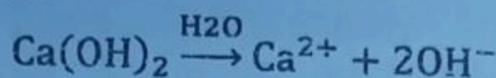


NB: la chaux pure également appelée chaux vive ou chaux caustique est constituée d'oxyde de calcium (CaO). La chaux traitée par l'eau se transforme en hydroxyde de calcium.

•Dibases fortes :
 $2C_B = [OH^-]$

•Mélange d'une dibase forte $Ca(OH)_2$ avec une monobase forte NaOH.

Equations des réactions :

- Déduisons - en le pH inconnu (P_B^{H})

$$\text{P}_B^{\text{H}} = 14 + \log C_B$$

Trouvons C_B : $n_i = n_f \Leftrightarrow 2n_A + n_B = n_C$

$$2C_A V_A + C_B V_B = C_C V_C ; V_C = V_A + V_B$$

$$C_B = \frac{C_C(V_A + V_B) - 2C_A V_A}{V_B}$$

$$C_C = 10^{\text{P}_C^{\text{H}} - 14} \quad \text{Ainsi : } C_B = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{AN : } \text{P}_{\text{inconnu}}^{\text{H}} = \text{P}_B^{\text{H}} = 11,66$$

Exercice (23):

(Extrait Bac-Guinée 1996 T-SM).

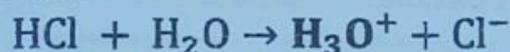
Une solution aqueuse de HCl a une concentration

$$C_a = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Quel est le pH de cette solution à 25°C ?

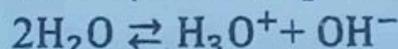
Réponses :

• Equation de dissociation :



• Equilibre d'auto-ionisation (ou d'autoprotolyse)

de l'eau :



La concentration de la solution appartient à

l'intervalle : $[10^{-n}, 10^{-7}] \text{ mol.l}^{-1}$ avec $n \geq 7$,

donc la solution de HCl est trop diluée, malgré que

HCl est un monoacide fort : $\text{pH} = -\log C_A$ ne

convient pas.

Ainsi, $\text{pH} = -\log(C_a + 10^{-7})$ à 25°CAN : $\text{pH} = 6,96$ **Autrement :**

- Pour des solutions trop diluées dont $C < 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ou $C_a [10^{-n}, 10^{-7}] \text{ mol.l}^{-1}$ avec $n \geq 7$, il faut tenir compte de la concentration des ions H_3O^+ provenant de l'équilibre d'ionisation (ou d'auto-protolyse) de l'eau.

• En général : Si

 $C_A \in [10^{-n}, 10^{-7}] \text{ mol.l}^{-1}$

Neutralité électrique de la solution s'écrit :

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

Produit ionique:

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

Ainsi,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - nC_A[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e$$

En résolvant l'équation ci

dessus, on trouve :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 0 \text{ à rejeter,}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 0 ; [\text{H}_3\text{O}^+] = X(-)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

• Autre manière:

Traduire l'équation de la neutralité électrique:

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

produit ionique de l'eau:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ à } 25^\circ \text{C.}$$

HCl étant un monoacide

$$[\text{Cl}^-] = C_A = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Tome-1 : Acides et bases en solution aqueuse - pH

Soient : $[H_3O^+]_s = [H_3O^+]_{solution}$, $P_S^H = P_{solution}^H$

$$P_S^H = -\log[H_3O^+]_s$$

$$[H_3O^+]_s = [H_3O^+]_{(1)} + [H_3O^+]_{(2)}$$

- $[H_3O^+]_{(1)}$: ions H_3O^+ provenant de HCl.
- $[H_3O^+]_{(2)}$: ions H_3O^+ provenant de H_2O à $25^\circ C$.

$$\text{Or } [H_3O^+]_{(2)} = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

HCl étant un monoacide fort: $[H_3O^+]_{(1)} = C_A$

$$\text{Ainsi, } pH = -\log([H_3O^+]_{(1)} + [H_3O^+]_{(2)})$$

$$pH = -\log(C_A + 10^{-7}) \quad \text{D'où : } pH = 6,96$$

Exercice (24):

Quel volume d'eau faut-il ajouter à 10 ml d'une solution aqueuse de NaOH le $pH = 11$ pour que le pH de la solution obtenue soit égal à 9.

Réponses :

-Le volume d'eau qu'il faut ajouter :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow n_B = n_{B'} \Leftrightarrow C_B V_B = C_{B'} V_{B'}$$

$$C_B V_B = C_{B'} (V_B + V_{H_2O}) \Rightarrow V_{H_2O} = \frac{C_B V_B}{C_{B'}} - V_B$$

$$\text{Ou : } V_{H_2O} = V_B \left(\frac{C_B}{C_{B'}} - 1 \right)$$

Faites le calcul.

$$\bullet C_B = 10^{pH_B - 14}$$

$$\bullet C_{B'} = 10^{pH_{B'} - 14}$$

Exercice (25):

a)-Quelle différence de structure existe-t-il entre le chlorure d'hydrogène et sa solution aqueuse ?

b)-Quelle différence de structure existe-t-il entre l'hydroxyde de sodium solide et sa solution aqueuse ?

Réponses :

a)-Le chlorure d'hydrogène a une structure **moléculaire**: HCl ; la solution aqueuse a une structure **ionique** : $H_3O^+ + Cl^-$.

b)-Dans le solide, les ions qui le constituent sont liés entre eux ; dans la solution, ils sont dispersés, hydratés et possèdent des mouvements désordonnés.

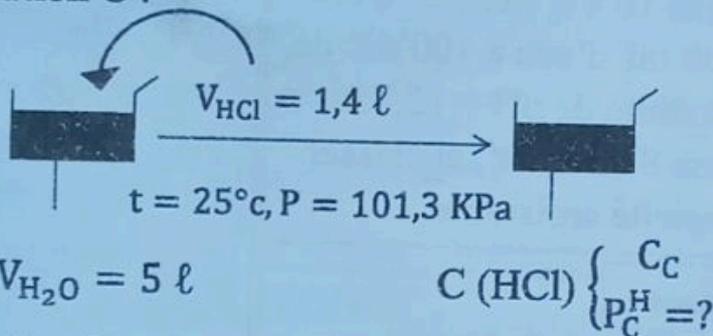
Exercice (26):

On dispose à 25°C de quatre solutions d'acide chlorhydrique A, B, C, D : A a un pH = 2,1 ; B est telle que $[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, C a été préparée par dissolution de 1,4 ℓ de HCl, pris à 25°C sous une pression de 101,3 KPa, dans 5 ℓ d'eau pure ; D résulte de l'addition de 250 ml d'eau à 100 ml d'une solution de HCl de pH = 1,5. Calculer les pH des solutions B, C, et D et classer ces quatre solutions par acidité décroissante.

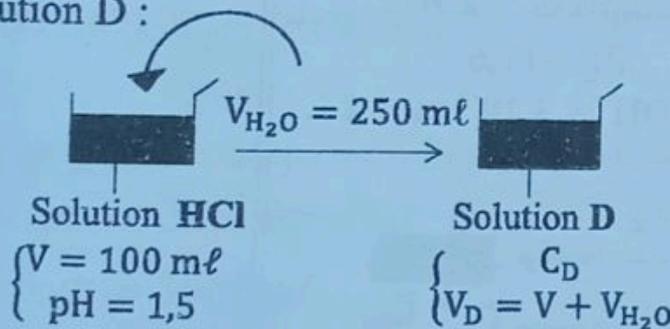
Réponses :

À t = 25°C on dispose (4) solutions de HCl : A, B, C et D.

- Solution A : $P_A^H = 2,1$
- Solution B : $[H_3O^+]_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.
- Solution C :



- Solution D :



- Calculons les pH des solutions B, C et D :
- Solution B : $P_B^H = -\log[H_3O^+]_B$ AN : $P_B^H = 2,3$
- Solution C : (voir schéma précédent de l'obtention de la solution C).

$P_C^H = -\log C_C$; trouvons C_C :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{V_{HCl}}{V_M} = C_C \times V_{H_2O}$$

La dissociation se fait sans variation de volume :

$$V_C \approx V_{H_2O}$$

• Pour la solution C, on peut écrire :

$$P_{V_{HCl}} = n_{HCl} RT$$

$$n_{HCl} = \frac{P_{V_{HCl}}}{RT}$$

$$T = t^\circ C + 273$$

$$n_{HCl} = \frac{1 \times 1,4}{0,082 \times 298}$$

$$n_{HCl} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = C_C \times V_{H_2O}$$

$$C_C = \frac{n_{HCl}}{V_{H_2O}}$$

$$C_C = \frac{V_{HCl}}{V_M \times V_{H_2O}} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}. \text{ AN : } P_C^H = 1,94$$

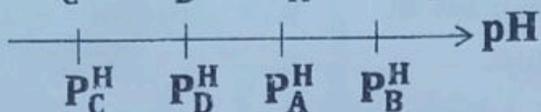
- Solution D : $P_D^H = -\log C_D$ trouvons C_C :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C \times V = C_D \times V_D \quad C_D = \frac{C \times V}{V + V_{H_2O}} \text{ avec}$$

$$C = 10^{-P^H}; C_D = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}. \text{ AN : } P_D^H = 2,05$$

- Classement par acidité décroissante :

$$P_C^H < P_D^H < P_A^H < P_B^H$$

ou : 

Exercice (27):

On dispose à 25°C de quatre solutions d'hydroxyde de sodium A', B', C' et D' : A' a un pH = 11,6 B' est telle que $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, C' a été obtenue par dissolution de 2 g d'hydroxyde de sodium dans 10 l d'eau ; D' a été obtenue par addition de 400 ml d'eau à 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium de pH = 12,1. Calculer le pH des solutions B', C' et D', et classer ces quatre solutions par basicité croissante.

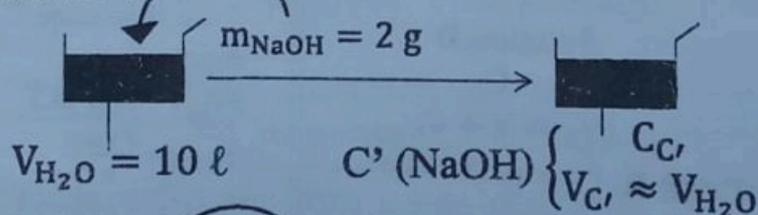
Réponses :

À $t = 25^\circ\text{C}$ on dispose (4) solutions de NaOH :

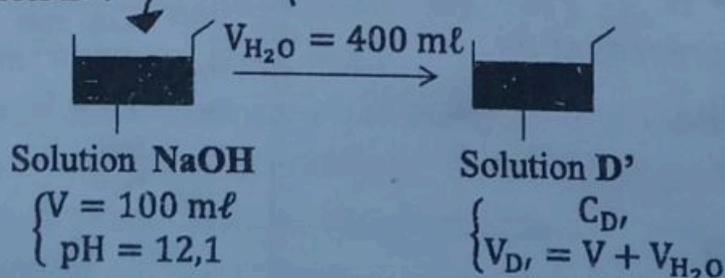
A', B', C' et D' . • Solution A' : $P_{A'}^H = 11,6$

• Solution B' : $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

• Solution C' :



• Solution D :



- Calculons les pH des solutions B', C' et D' :

- Solutions B' : $p_{B'}^H = 14 + \log[OH^-]$

$$\text{AN : } p_{B'}^H = 11,47$$

- Solution C' : (voir schéma précédent de

l'obtention de la solution C'). $p_{C'}^H = 14 + \log C_{C'}$

Trouvons $C_{C'}$: $n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = C_{C'} \times V_{H_2O}$

$$C_{C'} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH} \times V_{H_2O}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{AN : } p_{C'}^H = 11,7$$

Solution D' : (voir schéma précédent de

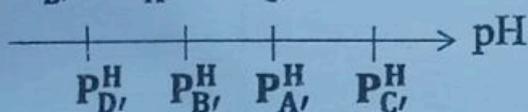
l'obtention de la solution D'). $p_{D'}^H = 14 + \log C_{D'}$

Trouvons $C_{D'}$: $n_i = n_f \Leftrightarrow C \times V = C_{D'} \times V_{D'} \Rightarrow$

$$C_{D'} = \frac{C \times V}{V + V_{H_2O}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{AN : } p_{D'}^H = 11,4$$

- Classement par basicité croissante :

$$p_{D'}^H < p_{B'}^H < p_{A'}^H < p_{C'}^H$$

ou : 

A savoir :

Le pourcentage massique d'un soluté.

a) **La densité:** -Si le corps est à l'état liquide ou solide, la densité de ce corps est : $d = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}}$;

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg/l} = 1000 \text{ g/l}$$

- Si le corps est à l'état gazeux la densité s'exprime par : $d = \frac{M}{29}$ avec M = masse molaire du corps gazeux.

b) **Le pourcentage massique:** Le pourcentage massique d'un solide A noté $P(A)$ est défini par :

$$P(A) = \frac{m_A}{m(\text{solution})} \times 100$$

Exercice d'application:

L'étiquette d'un flacon d'hydroxyde de sodium de formule NaOH indique un pourcentage massique $P(\text{NaOH}) = 35\%$.

Calculer la concentration de la solution si la densité de la solution est $d = 1,38$.

On donne, la masse volumique :

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg/l} = 1000 \text{ g/l}$$

$$M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol} ;$$

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}.$$

Réponses :

Calculons la concentration de la solution si la densité de la solution est de $d = 1,38$.

$$C = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_S} \text{ or } n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M(\text{NaOH})} \quad (1)$$

$$P(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_S} \times 100$$

$$\Rightarrow m(\text{NaOH}) = \frac{P(\text{NaOH}) \times m_S}{100} \quad (2)$$

En remplaçant $m(\text{NaOH})$ par son expression dans (1) on a :

$$C = \frac{P(\text{NaOH}) \times m_S}{100 \times M(\text{NaOH}) \times V_S}$$

$$\text{or } d = \frac{\rho_S}{\rho_{\text{eau}}} \quad \rho_S = d \times \rho_{\text{eau}}$$

$$M(S) = \frac{m_S}{V_S} = d \times \rho_{\text{eau}} \Rightarrow m_S = d \times \rho_{\text{eau}} \times V_S$$

$$C = \frac{P(\text{NaOH}) \times d \times \rho_{\text{eau}}}{100 \times M(\text{NaOH})} \quad \text{Or } \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg/l} = 1000 \text{ g/l}$$

$$C = \frac{P(\text{NaOH}) \times d \times 1000}{100 \times M(\text{NaOH})} \quad \text{D'où } C = \frac{P(\text{NaOH}) \times d \times 10}{M(\text{NaOH})}$$

$$\text{AN: } C = \frac{35 \times 1,38 \times 10}{40} = 12,07 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C = 12,07 \text{ mol.l}^{-1}$$

C'est la concentration d'une solution commerciale.

S = substance

Solution Commerciale

C'est une solution caractérisée par la densité par rapport à l'eau et le pourcentage massique pure du soluté :

Remarques : (1)

Sur l'étiquette d'un flacon commercial :

$$\left\{ \begin{array}{l} d/\text{eau} \\ \%P \text{ ou } P(A) \\ M(A) \end{array} \right.$$

-La concentration de la solution commerciale s'exprime : $C = \frac{P(A) \times d \times 10}{M(A)}$

(2)

Sur l'étiquette d'un flacon commercial :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_s \\ \%P \text{ ou } P(A) \\ M(A) \end{array} \right.$$

-La concentration de la solution commerciale s'exprime : $C = \frac{P(A) \times \rho_s}{100 \times M(A)}$

Soit A le soluté.

Exercice d'application:

Exercice (1):

On trouve dans le commerce des solutions concentrées d'acide chlorhydrique. L'étiquette d'un flacon commercial porte les indications suivantes: densité (par rapport à l'eau) : 1,18 ; 35% d'acide pur HCl (pourcentage en masse).

- 1) Déterminer la concentration de la solution commerciale.
- 2) On veut préparer 500 ml d'une solution à 1 mol.l^{-1} d'acide chlorhydrique, par dilution d'un volume V d'acide commercial. Déterminer V.

Réponses :

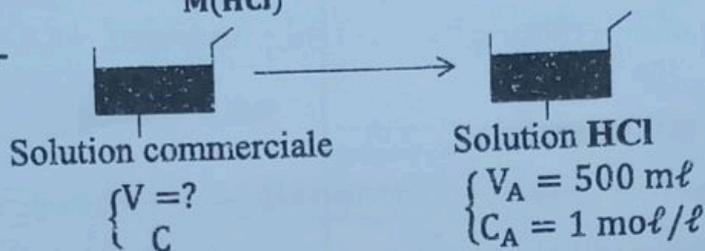
L'étiquette d'un flacon commercial (HCl):

$$\begin{cases} d/\text{eau} = 1,18 \\ \%P \text{ ou } P(\text{HCl}) = 35 \\ M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol} \end{cases}$$

1)- La concentration de la solution commerciale

$$C = \frac{P(\text{HCl}) \times d/\text{eau} \times 10}{M(\text{HCl})} \quad \text{AN : } C = 11,3 \text{ mol.l}^{-1}$$

2)-



- Déterminons V :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C \times V = C_A V_A \Rightarrow V = \frac{C_A V_A}{C}$$

$$\text{AN : } V = 44,24 \text{ ml}$$

Exercice (2):

L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être considéré, en première approximation, comme un diacide fort. On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique de densité (par rapport à l'eau) égale à 1,815 et contenant 90% d'acide pure H_2SO_4 (pourcentage en masse).

1) On souhaite préparer 1 l d'une solution A d'acide sulfurique à 1 mol.l^{-1} . Quel volume de solution commerciale utiliser pour cela ?

2) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide sulfurique avec l'eau.

3) La solution précédemment obtenue sert à préparer deux solutions plus diluées : 500 ml d'une solution B de $\text{pH} = 1,5$ et 250 ml d'une solution C de $\text{pH} = 1$.

Quels volumes de A utiliser pour cela ?

4) On mélange B et C. Quel est le pH de la solution obtenue ?

• Autrement :

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 \text{ kg/l}$$

$$d = \rho_{\text{solution}} = \frac{m}{V}$$

$$m_{\text{solution}} = d \times V$$

$$V_{\text{solution}} = 1 \text{ l}$$

$$m_{\text{solution}} = 1,18 \times 1000$$

$$m_{\text{solution}} = 1180 \text{ g}$$

La masse de HCl pur :

$$1180 \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$m_{\text{HCl}} \leftarrow 35\%$$

$$\text{Ainsi : } m_{\text{HCl}} = 413 \text{ g}$$

Ou :

$$m_{\text{HCl}} = \frac{35}{100} \times m_{\text{solution}}$$

$$C = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m_{\text{HCl}}}{M(\text{HCl})}$$

$$C = \frac{m_{\text{HCl}}}{M(\text{HCl}) \times V}$$

Réponses :

Solution commerciale de H_2SO_4 :

$$\begin{cases} d/\text{eau} = 1,815 \\ \%P \text{ ou } P(H_2SO_4) = 90 \\ M(H_2SO_4) = 98\text{g/mol} \end{cases}$$

1)-



Solution commerciale

$$\begin{cases} V = ? \\ C \end{cases}$$

Solution H_2SO_4

$$\begin{cases} V_A = 1 \ell \\ C_A = 1 \text{ mol}/\ell \end{cases}$$

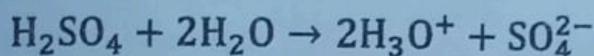
-Le volume de solution commerciale utilisée pour cela : $n_i = n_f \Leftrightarrow C \times V = C_A V_A \Rightarrow V = \frac{C_A V_A}{C}$

Trouvons C :
$$C = \frac{P(H_2SO_4) \times d/\text{eau} \times 10}{M(H_2SO_4)}$$

AN : $C = 16,66 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

Ainsi : $V = 0,06 \ell = 60 \text{ ml}$

2)-Equation de la réaction :



3)-



Solution (A)

$$H_2SO_4 \begin{cases} V_A = ? \\ C_A \end{cases} \begin{cases} \text{-Solution (B) } H_2SO_4 \begin{cases} V_B = 500 \ell \\ P_B^H = 1,5 \end{cases} \\ \text{-Solution (C) } H_2SO_4 \begin{cases} V_C = 250 \text{ ml} \\ P_C^H = 1 \end{cases} \end{cases}$$

NB : la concentration de A reste la même.

-Le volume de A utiliser pour cela :

• Pour la solution B : $n_i = n_f \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B$

$$V_A = \frac{C_B V_B}{C_A}, \quad C_B = \frac{10^{-P_C^H}}{2} \quad \text{AN: } V_A = 7,9 \text{ ml}$$

• Pour la solution C : $n_A = n_C \Leftrightarrow C_A V_A = C_C V_C$

$$V_A = \frac{C_C V_C}{C_A}, \quad C_C = \frac{10^{-P_C^H}}{2} \quad \text{AN: } V_A = 12,5 \text{ ml}$$

4)- Le pH de la solution obtenue :

$$P_f^H = -\log \frac{2(C_B V_B + C_C V_C)}{V_B + V_C}$$

AN : $P_f^H = 1,25$

NB : C'est le mélange de d diacides forts

Exercice (3):

La lessive de soude est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium que l'on trouve facilement en droguerie.

1) Un flacon commercial de 1 l de lessive de soude de densité (par rapport à l'eau) 1,333, contient en masse 30 % d'hydroxyde de sodium NaOH pur. Quelle est la concentration de la lessive de soude ?

2) On veut préparer, pour une séance de travaux pratiques, 2 l d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH = 12,5. Quel volume de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ? Comment le mesurer ?

3) On verse 25 ml de solution commerciale dans 1 l d'eau. Quel est le pH de la solution obtenue ?

Réponses :

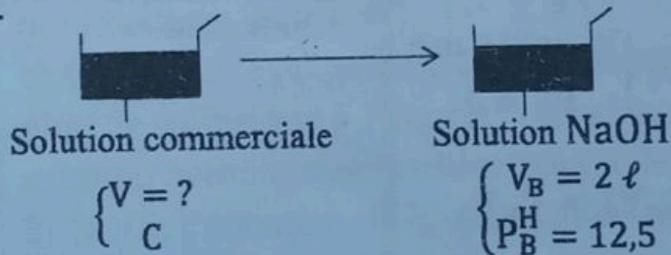
1)-

Un flacon commercial (NaOH) : $\begin{cases} d/\text{eau} = 1,333 \\ \%P \text{ ou } P(\text{NaOH}) = 30 \\ V_{\text{Solution}} = 1\ell \end{cases}$

- La concentration de la lessive de soude :

$$C = \frac{P(\text{NaOH}) \times d/\text{eau} \times 10}{M(\text{NaOH})} \quad \text{AN : } C \approx 10 \text{ mol/l}$$

2)-



-Le volume de solution commerciale qu'il faut utiliser pour cela : $n_i = n_f \Leftrightarrow C \times V = C_B V_B$

$$V = \frac{C_B V_B}{C}; \quad C_B = 10^{\text{pH}_B - 14}$$

$$\text{AN: } V = 6,32 \cdot 10^{-3} \ell = 6,32 \text{ ml}$$

-La mesure se fait à l'aide d'une pipette jaugée ou graduée.

3)- Le pH de la solution obtenue :

$$\text{pH}_f = 14 + \log C_f$$

- Pipette jaugée et pipette graduée servent à prélever un volume connu.
- Pipette jaugée est plus précise que pipette graduée.

$$\text{Trouvons } C_f: n_i = n_f \Leftrightarrow C \times V = C_f V_f \Rightarrow C \times V = C_f (V_{H_2O} + V)$$

$$C_f = \frac{C \times V}{V_{H_2O} + V} = 0,24 \text{ mol/l}$$

$$\text{AN: } P_f^H = 13,38$$

Exercice (4):

Il existe au laboratoire une bouteille d'acide chlorhydrique portant une étiquette sur la quelle est écrit :

- Acide chlorhydrique commercial ;
- Masse volumique : $\rho = 1190 \text{ kg.m}^{-3}$;
- Pourcentage en masse d'acide pur : 37% ;
- Masse molaire moléculaire du chlorure d'hydrogène $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

- a) A partir de ces données, calculer la concentration de la solution commerciale.
- b) On prélève 1,0 ml de cette solution et on complète à 500 ml avec de l'eau distillée. Quelle est la concentration de la solution obtenue ?
- c) Le pH de la solution diluée est égal à 1,6. Calculer la concentration et la quantité de matière des ions H_3O^+ et OH^- .

Réponses :

Étiquette d'une bouteille de HCl :

- Acide chlorhydrique commercial
- $\rho_{\text{HCl}} = 1190 \text{ kg.m}^{-3}$
- $P(\text{HCl}) = 37$
- $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$

- a)- Calcul de la concentration de la solution commerciale :

$$C = \frac{P(\text{HCl}) \times \rho_{\text{HCl}}}{100 \times M(\text{HCl})} \quad \text{AN: } C = 12,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

- b)- La concentration de la solution : $n_i = n_f \Leftrightarrow C \cdot V = C_A \cdot V_A \Rightarrow C_A = \frac{C \times V}{V_A}$

$$\text{AN: } C_A = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

- c)- pH de la solution HCl (A) est 1,6.

Calculons la concentration et la quantité de matière des ions H_3O^+ et OH^- :

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,6} \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_A \approx 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Produit ionique de l'eau: } \bullet [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \times V_A = 2 \cdot 10^{-13} \text{ mol}$$

Exercices d'amélioration

Exercice (1): On dispose d'une solution A de NaOH, de pH = 12.

1) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 50 ml de A pour obtenir une solution B de pH = 10,7 ?

2) Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide aurait-il fallu dissoudre pour préparer directement le même volume de B ? Conclure.

Réponses partielles: 1) $V(\text{eau}) = 950 \text{ ml}$; 2) $m(\text{NaOH}) = 2.10^{-2} \text{ g}$.

Exercice (2): (extrait Bac blanc-2006 Lycée Donka T-SM/SE)

Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique est égal à 6,8 à 25°C

La même solution est portée à 60°C en évitant toute évaporation du gaz HCl.

1) Calculer les concentrations de OH^- et Cl^- aux deux températures.

2) Calculer le pH de la solution à 60°C.

On donne : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C ; $K_e = 9,6.10^{-14}$ à 60°C.

Réponses partielles: 1)-A t = 25°C : $[\text{Cl}^-] = 5,8.10^{-8} \text{ mol/l}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

2)-A t = 60°C : $[\text{Cl}^-] = 5,8.10^{-8} \text{ mol/l}$; $[\text{OH}^-] = 2,82.10^{-7} \text{ mol/l}$.

Exercice (3): Soient deux solutions d'acide chlorhydrique et d'acide

bromhydrique : solution (S_1) et solution (S_2) de pH respectifs : $\text{pH}_1 = 2,2$ et $\text{pH}_2 = 2,7$.

1) sachant que l'acide chlorhydrique HCl et l'acide bromhydrique HBr sont des monoacides forts, calculer les concentrations C_1 et C_2 des solutions (S_1) et (S_2).

2) On mélange un volume V_1 de la solution (S_1) avec un volume V_2 de la solution (S_2) de telle sorte que l'on obtienne une solution finale (s) de volume $V = 1 \text{ l}$ et de pH = 2,5, le mélange s'effectuant sans variation du volume total, calculer

V_1 et V_2 . **Réponses partielles:** 1) $C_1 = 6,3. 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $C_2 = 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;

2) $V_1 = 0,27 \text{ l}$; $V_2 = 0,73 \text{ l}$.

Exercice (4): A 25°C, on dissout dans 20 l d'eau distillée tenue à l'abri de l'air, 5 g d'hydroxyde de solution pris dans un flacon laissé ouvert à l'air libre durant plusieurs heures.

On mesure le pH de la solution ainsi préparée en utilisant une électrode de verre spéciale, pour milieu nettement basique, on lit : pH = 11,5.

La valeur lue est-elle en accord avec les données de l'énoncé ? Si non, proposer une interprétation possible.

Exercice (5): Quels sont les ions présents dans la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau ? Quelles expériences simples permettent de les mettre en évidence ?

Exercice (6): 1) Une solution d'acide chlorhydrique a un pH égal à 2,7 à 25°.

a) Quelles sont les espèces présentes dans la solution.

b) Calculer les concentrations de ces différentes espèces.

2) On prélève 10 ml de cette solution et on le rajout à 240 ml d'eau distillée.

a) Quelles sont les nouvelles concentrations ?

b) Quel est le nouveau pH de la solution.

Exercice (7): Déterminer le pH d'une solution de HBr de concentration $C \rightarrow 0$

Indication : $C \rightarrow 0$ veut dire que la solution est trop diluée. **Réponse :** pH = 7

Exercice (8): On mélange 200 ml d'une solution A d'acide chlorhydrique, de pH = 2,5 et 300 ml d'une solution B d'acide chlorhydrique, de pH inconnu. Le mélange final C a un pH = 2,8, en déduire le pH inconnu.

1) L'acide iodhydrique HI est, comme l'acide chlorhydrique HCl, un acide fort.

On mélange 300 ml d'acide iodhydrique de pH = 3 et 700 ml d'acide chlorhydrique de pH = 4.

2) Quel est le pH de la solution obtenue ?

Réponses : 1) $P_{\text{inconnu}}^{\text{H}} = 3,27$ 2) $P_{\text{Solution obtenue}}^{\text{H}} = 3,43$

Exercice (9): a) Une solution aqueuse S contient un mélange d'acide chlorhydrique ($C_1 \text{ mol.l}^{-1}$) et nitrique ($C_2 \text{ mol.l}^{-1}$).

Ecrire les équations-bilans des réactions du chlorure d'hydrogène et de l'acide nitrique avec de l'eau. Que peut-on dire de ces réactions ?

b) On verse, dans 100 ml de S, une solution aqueuse de nitrate d'argent utilisé en excès. On obtient un précipité blanc de masse $m_1 = 717 \text{ mg}$.

-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de précipitation.

-En déduire la valeur, en mol.l^{-1} , de la concentration C_1 de l'acide chlorhydrique.

c) La solution S a un pH = 1,1.

En déduire la concentration, en mol.l^{-1} , des ions H_3O^+ , ainsi que la valeur de la concentration C_2 .

Exercice (10): À 1 l d'une solution de NaOH de $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute 2 l de NaCl de $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

a)-Montrer que le pH passe de la valeur 12 à la valeur 11,5.

b)-Calculer la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution finale.

c)-Vérifier l'électroneutralité.

Exercice (11): On dissout 1,2 l de chlorure d'hydrogène dans 1 l d'eau pure à 25°c. La dissolution n'entraînant pas la variation du volume.

Quel est le pH de la solution obtenue ?

NB : Volume molaire à 25°c est 24 l.mol^{-1} .

Exercice (12) : Dans 500 mL d'eau pure, on dissout une masse de 0,73 g de chlorure d'hydrogène.

- Quel est le volume de gaz dissous, dans les conditions normales de température et de pression ?
- Ecrire l'équation-bilan de l'ionisation du chlorure d'hydrogène dans l'eau.
- Quel est le pH de la solution obtenue ?
- Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution à 25°C.

Données : $M(H) = 1$; $M(Cl) = 35,5$ (en $g \cdot mol^{-1}$).

Exercice (13) : On introduit 2,8 g de potasse KOH dans 4 litres d'eau.

- Calculer la concentration en potasse de la solution et son pH.
- On prélève 40 cm^3 de la solution précédente que l'on étend à 1 litre en ajoutant de l'eau.

Calculer le pH de la nouvelle solution.

Exercice (14) : À 25°C, on dissout, dans 5 l d'eau, 1,5 l d'acide chlorhydrique HCl pris à 25°C sous 101,3 kPa.

- Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique mise en solution.
- En déduire la concentration et le pH de la solution.
- On ajoute 10 l d'eau à la solution ci-dessus.

Calculer le nouveau pH de la solution.

Données : À 25°C et sous une pression de 101,3 kPa, le volume molaire V_m sera pris égal à 24,5 $l \cdot mol^{-1}$.

Exercice (15) : On dilue à 500 mL avec de l'eau, 10 mL d'acide chlorhydrique de concentration 1 molaire. Quelle est la concentration en ions H_3O^+ de la solution obtenue et son pH.

Réponse : pH = 1,7

Exercice (16) : A 0,40 g de soude on ajoute de l'eau pure jusqu'à obtenir une solution de volume égal à 200 cm^3 .

- Calculer la concentration molaire volumique en ion Na^+ et le pH de cette solution.
- En réalité il ya un peu d'humidité dans les 0,40 g de soude et on trouve un pH = 12,6.

Calculer le pourcentage d'humidité en masse de la soude utilisée.

Réponses: 1)- $[Na^+] = 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$; pH = 12,69 2)-%humidité = 20

Exercice (17) : On dissout 1g d'hydroxyde de sodium dans 500 mL d'eau.

- Calculer :
- la quantité de matière de NaOH introduite.
 - la concentration des ions OH^- en solution.
 - le pH de la solution.

Exercice (18) : Dans un bécher, on mélange les solutions aqueuses suivantes

- $V_1 = 50 \text{ ml}$ d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;

- $V_2 = 75 \text{ ml}$ d'acide nitrique de concentration $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;

- $V_3 = 75 \text{ ml}$ d'acide bromhydrique de concentration $C_3 = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$;

- $V_4 = 300 \text{ ml}$ d'eau distillée.

a)- Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange.

b)- Quel est le pH du mélange ? On néglige les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Exercice (19) : On prépare 2 l de solution en dissolvant $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'un acid fort A dans de l'eau. Son pH est égal à 1,1.

a)- L'acide A est-il un monoacide ? Si non, de quel type d'acide s'agit-il ?

b)- On verse quelques gouttes d'une solution de nitrate de baryum dans un échantillon de la solution. Il apparait un précité blanc.

Quel est le nom de l'acide A sachant que sa masse molaire vaut 98 g/mol ?

Exercice (20) : On dissout $0,2 \text{ g}$ d'hydroxyde de sodium dans de l'eau pure d façon à obtenir 1 l de solution.

a)- Ecrire l'équation-bilan de la dissolution du solide dans l'eau.

b)- Décrire deux expériences prouvant la nature des ions présents dans la solu obtenue.

c)- Calculer le pH de la solution.

d)- Quel volume d'eau faut-il ajouter à 20 ml de la solution précédente pour obtenir une solution de pH égal à 11 ?

$M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$; masses molaires en g.mol^{-1} .

Exercice (21) : Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 a un pH égal à 2,50.

1° on suppose que l'acide sulfurique est un diacide fort.

Calculer la molarité de cette solution.

2° En réalité la molarité de cette solution $C = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

On explique cela par le fait que si H_2SO_4 est un acide fort, l'ion HSO_4^- obtenu lors de l'ionisation totale de H_2SO_4 n'est pas un acide fort : il n'est que

partiellement dissocié dans l'eau.

a)- Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ?

b)- Calculer les molarités de ces espèces chimiques

Réponses : 1° $C = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ 2° $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;

$[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{HSO}_4^-] = 0,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice(22) : Une solution d'acide bromhydrique, de volume 2 l , a un pH ég 2,1.

a)- Sachant que l'acide bromhydrique est un acide fort, en déduire la

concentration C de la solution.

b)- Quel volume V de chlorure d'hydrogène faut-il dissoudre dans la solution précédente pour que son pH devienne égal à 1,4 ?

Volume molaire dans les conditions de l'expérience $25 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c)- Calculer, au terme de la dissolution, les concentrations de tous les ions présents.

Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Réponses: a) $C \approx 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; b) $V \approx 1,6 \text{ l}$;

c) En $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-13}$; $[\text{Br}^-] = 8,0 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Cl}^-] = 3,2 \cdot 10^{-2}$.

Exercice (23) : On obtient une solution S en mélangeant :

- 100 ml de solution d'hydroxyde de potassium de concentration

$C_1 = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

- 200 ml de solution d'hydroxyde de sodium de $\text{pH} = 12,0$;

- 200 ml d'eau.

a)- Calculer la concentration, en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, des ions OH^- dans la solution S.

Quel est son pH

b)- Déterminer les concentrations, en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; de toutes les espèces présentes dans S.

c)- Vérifier l'électroneutralité de la solution.

• Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Exercice (24) : 1) On a préparé 500 cm^3 de solution en dissolvant une masse $m = 0,52 \text{ g}$ d'hydroxyde de potassium KOH solide dans de l'eau.

Le pH de la solution, mesuré à 25°C , est alors 12,3.

Montrer que l'hydroxyde de potassium est une base forte.

2) On prélève 5 cm^3 de la solution précédente que l'on verse dans une fiole jaugée de 200 cm^3 puis on complète avec de l'eau distillée.

a) Quel sera le pH de la solution ?

b) On ajoute alors $0,10 \text{ g}$ d'hydroxyde de sodium solide sans variation de volume appréciable de la solution.

Quel est finalement le pH ?

Exercice (25) : Une solution S_1 saturée en HCl a une masse volumique 1730 kg/m^3 .

1)- En admettant que la dissociation de HCl ne s'accompagne pas de variation de volume. Quel nombre n de moles de HCl doit-on

dissoudre dans un volume $V = 1 \text{ dm}^3$ d'eau pour obtenir V_1 de solution S_1 ?

On rappelle que $\rho_{(\text{H}_2\text{O})} = 1000 \text{ kg/m}^3$.

2)- Quel volume V_2 de solution S_2 de HCl, de $\text{pH} = 2$, peut-on obtenir à partir de 100 cm^3 de la solution S_1 .

Réponses : 1) $n = 20 \text{ mol}$. 2) $V_2 = 200 \text{ dm}^3$.

Exercice (26) : Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique obtenue lorsqu'on dissout 240 cm^3 de HCl gazeux sous 1 atm à 20°C dans un litre d'eau pure.

Réponse : $\text{pH} = 2$

Exercice (27) : Soit une solution aqueuse de NaOH de concentration $C_b = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Calculer le pH de cette solution ainsi les concentrations des divers ions présents. Quelles sont les espèces majoritaires, minoritaires et ultra minoritaires.

Exercice (28) : Une solution de dihydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a un pH égal à 11,7. Sachant que le dihydroxyde de magnésium est une dibase forte, calculer la concentration molaire volumique de cette solution.

Exercice (29) : Une solution d'acide chlorhydrique contenant 4 fois plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- . Calculer le pH. Calculer la concentration des ions Cl^- .

Exercice (30) : On dissout 20 g de soude caustique dans 5 l d'eau distillée.

1- Calculer la concentration massique volumique et la concentration molaire volumique de la solution obtenue.

2- Quelle masse de soude faut-il dissoudre dans l'eau distillée pour avoir 1,5 l de solution de concentration molaire $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Exercice (31) : Comment préparer 250 ml d'une solution d'acide nitrique de concentration 10^{-2} mol/l à partir d'une solution commerciale concentrée ?

Sur l'étiquette de la bouteille, nous avons comme renseignements :

- Acide nitrique 65%
- HNO_3 avec $M = 63,01 \text{ g/mol}$
- $d = 1,40$.

Exercice (32) : On considère les solutions suivantes à la température de 25°C rappelle que $\text{p}K_e = 14,0$.

Complétez le tableau suivant :

	HCl	NaOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
	$6,5 \times 10^{-2}$		
		$5,2 \times 10^{-11}$	
			4×10^{-4}

Exercice (33) : L'acide bromhydrique HBr est un acide fort.

La solution commerciale S_0 contient $P = 47,0 \%$ en masse de HBr et à une densité par rapport à l'eau $d = 1,47$.

On souhaite préparer un volume $V = 0,250 \text{ l}$ de solution S_1 de cet acide de concentration $C = 0,50 \text{ mol/l}$. La température de toutes les solutions est de 25°C .

1)- Décrire la préparation de S_1 .

2)- On prélève un volume $V_1 = 5,0 \text{ ml}$ de S_1 qu'on introduit dans une fiole jaugée de volume $V_2 = 250 \text{ ml}$ et on complète avec de l'eau distillée.

Quel est le pH de la solution S_2 obtenue ?

3)- On dilue vingt fois la solution S_2 ; soit S_3 la solution obtenue.

Déterminer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ pour les solutions S_2 et S_3 .

Comment évoluent les concentrations de ces espèces lors de la dilution de la solution ?

Exercice (34): L'acide nitrique HNO_3 , en solution aqueuse diluée est un acide fort.

1/-a)- Que vaut le degré de dissociation α de l'acide nitrique en solution aqueuse diluée ?

b)- En déduire les espèces chimiques présentes dans cette solution ?

2/- Soit une solution aqueuse d'acide nitrique de $\text{pH} = 3,7$.

Déterminer les molarités des espèces chimiques présentes dans cette solution.

3/-a)- Vers quelle valeur tend le pH d'une solution d'acide nitrique si elle est extrêmement diluée ?

b)- On a une solution d'acide nitrique de pH égale à 6,8; en déduire sa molarité C .

Réponses : 3) b) $C = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice (35): Sur un flacon de solution commerciale d'acide nitrique HNO_3 , on relève les indications suivantes : Pourcentage massique d'acide nitrique : 68,0 % ; Densité : $d = 1,41$; Masse molaire moléculaire : $M = 63,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Montrer que la concentration molaire C_0 de l'acide nitrique dans la solution commerciale est environ égale à 15 mol.l^{-1} .

2. Déterminer le volume V_0 (en ml) de solution commerciale qu'il faut prélever pour préparer $V = 500 \text{ ml}$ de solution d'acide nitrique de concentration $C = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$.



Søren Peder Lauritz Sørensen

(9 Janvier 1868 – 12 Février 1939)

Chimiste danois. Il est connu pour l'introduction en 1909, le concept de pH, échelle permettant de mesurer l'acidité ou la basicité.

Chapitre(I): Acides et bases en solution aqueuse – pH.

I-3/-

Dosages Acido-basiques.

Mon Bac !

J'ai besoin de l'essentiel pour réussir.

I-3/-: Dosages Acido-basiques.

Durée: 6H

Objectifs : Les élèves doivent être capables de :

- définir une réaction acido-basique,
- définir l'équivalence acido-basique,
- Traduire une courbe les résultats d'une série de mesures.
- Exploiter l'équation de l'équivalence pour déterminer la concentration d'une solution.
- Montrer le caractère total de la réaction d'un acide fort avec une base forte.

Documentation : Commentaire du programme guinéen par INRAP et PSE ;
Collection eurin-gié Terminale; Savoir et savoir-faire ; Collection
Tomasino Terminale; Chimie terminale S et autres.

Déroulement :

- 3-1-Dosage d'un acide fort par une base forte.
- 3-2-Dosage d'une base forte par un acide fort.
- 3-3-Dosage d'un acide faible par une base forte.
- 3-4-Dosage d'une base faible par un acide fort.

Sommaire

Introduction

- a) Définition d'un dosage.
- b) Le montage (Schéma dispositif expérimental).
- c) Notion d'équivalence.

Les types de dosages :

3-1-Dosage d'un acide fort par une base forte.

- Réactions de dissolution.
- Equation-bilan (Réaction prépondérante).
- Les caractéristiques de cette équation.
- Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes en solution.
- Courbe de variation du pH en fonction du volume de la base versée dans le bécher : $\text{pH} = f(V_B)$.
- Caractéristiques de la courbe.

3-2-Dosage d'une base forte par un acide fort.

- Réactions de dissolution.
- Equation-bilan.
- Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes en solution.
- Courbe de variation du pH en fonction volume de l'acide versé dans le

bécher : $\text{pH} = f(V_A)$.

- Caractéristiques de la courbe.

3-3-Dosage d'un acide faible par une base forte.

- Réactions de dissolution.
- Equation- bilan.
- Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes en solution.
- Expression de pH :
 - Avant le mélange.
 - pendant le mélange.
 - A l'équivalence.
 - Aspect tampon.
- Courbe de variation du pH en fonction du volume de la base versée dans le bécher : $\text{pH} = f(V_B)$.

3-4- Dosage d'une base faible par un acide fort.

- Réactions de dissolution.
- Equation- bilan.
- Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes en solution.
- Expression de pH :
 - Avant le mélange.
 - pendant le mélange.
 - A l'équivalence.
 - Aspect tampon.
- Courbe de variation du pH en fonction du volume de l'acide versé dans le bécher : $\text{pH} = f(V_A)$.

Introduction

Dosage

a)- Définition :

Le dosage est une technique expérimentale pour déterminer de façon précise la concentration molaire d'une espèce chimique en solution (solution titrée) grâce à une autre solution de concentration connue (solution titrante).

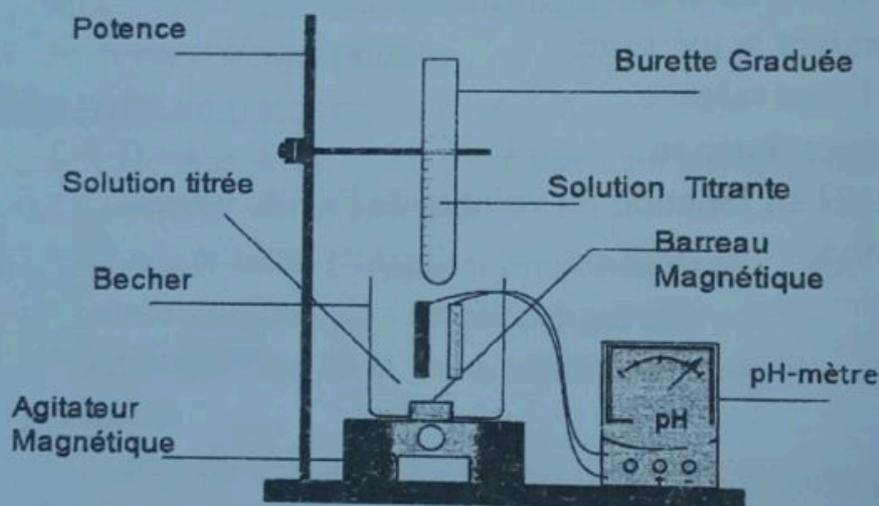
1-Le but du dosage

Faire un dosage ; c'est déterminer la quantité de matière puis la concentration molaire d'une espèce chimique dans un échantillon donné.

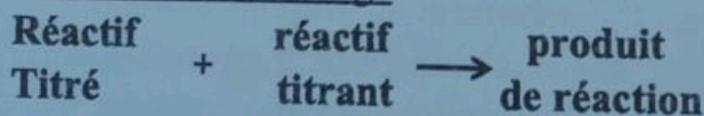
2-La méthode :

Pour doser une espèce chimique, on utilise une autre espèce chimique dont la concentration molaire est connue et avec laquelle une réaction a lieu.

b)-Le montage (Schéma dispositif) expérimental



• La réaction de titrage



Pour pouvoir être utilisée pour le dosage, la réaction doit être :

- Rapide** (temps très bref)
- Totale** (un des réactif doit disparaître)
- Univoque** (une seule réaction entre ces réactifs)

Chimie et vocabulaire:
Parfois au lieu d'utiliser
le terme **dosage**, on utilise
le terme **titrage**.

•**Réaction acido - basique:**
est une réaction d'échange
protonique entre un acide et
une base.

Les réactions utilisées pour un dosage peuvent être des réactions acido-basiques ou d'oxydo-réduction ou autres...

c)-Equivalence

Lors du dosage, le réactif titrant est ajouté par petite quantité.

A chaque ajout, le réactif titrant réagit entièrement avec le réactif titré dont la quantité de matière diminue.

L'équivalence correspond au volume minimal V_E de réactif ajouté pour lequel le réactif titré a complètement disparu.

A l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés.

Pour V le volume de réactif titrant, on successivement trois(3) situations :

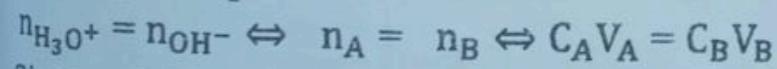
- $V < V_E$ alors le réactif titrant est limitant

- $V = V_E$ c'est l'équivalence

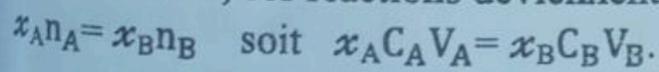
- $V > V_E$ le réactif titré est limitant. Il a été entièrement consommé. La réaction est terminée.

• Equivalence acido-basique :

Il y a équivalence acido-basique, lorsque la quantité de matière d'ions H_3O^+ apportée par l'acide est égale à la quantité de matière d'ions OH^- apportée par la base :



Si on met en présence un polyacide fort et une polybase forte, ces réactions deviennent :



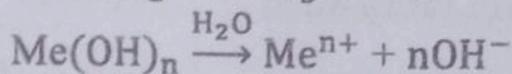
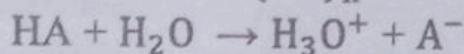
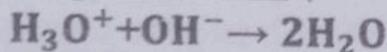
• Objectif du dosage est de déterminer le volume équivalent avec plus de précision possible.

Chimie et vocabulaire :
- Réactif limitant: se dit d'un réactif totalement consommé au cours de la transformation et qui ne se trouve plus dans l'état final.

- L'état final : est atteint lorsque l'un au moins des réactifs est totalement consommé : la transformation chimique s'arrête.

Les types de dosage.3-1/- Dosage d'un acide fort par une base forte.*Essentiels du cours*• Réactions de dissociation.

Soient :

HA ← un acide fort et Me(OH)_n ← une base forte• Equation-bilan (Réaction prépondérante):• Les caractéristiques de cette réaction :

C'est une réaction : - rapide, -quasi-totale, - exothermique.

• Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes en solution :- Inventaire des espèces chimiques : H₃O⁺, OH⁻, A⁻ et Meⁿ⁺* Si le pH du mélange est connu :-De la définition du pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (mol/l)

-Productioniquedel'eau:

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} \text{ (mol/l) à } 25^\circ\text{C}$$

$$[A^-] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \text{ (mol/l) ;}$$

$$[M^{n+}] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ (mol/l).}$$

-Electro-neutralité de la solution :

$$[H_3O^+] + [M^{n+}] = [A^-] + [OH^-]$$

* Si le pH du mélange est inconnu :

$$[A^-] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \text{ (mol/l);}$$

$$[M^{n+}] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ (mol/l).}$$

Me = métal

n = Valence du métal

A⁻ et Meⁿ⁺ : sont des ions inertes ou passifs.

1er cas : si $[A^-] > [M^{n+}]$ ou $n_A > n_B$, la solution obtenue est acide : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$.

À la neutralité électrique :

$$[H_3O^+] + [M^{n+}] = [A^-] + [OH^-]$$

$[OH^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+]$

Ainsi, $[H_3O^+] = [A^-] - [M^{n+}]$

$$D'où: [H_3O^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ (mol/l)}$$

$$\text{Alors: } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \text{ (mol/l) à } 25^\circ\text{C}$$

Expression du pH :

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

2^{ème} cas : si $[A^-] = [M^{n+}]$ ou $n_A = n_B$, la solution obtenue est neutre: $[H_3O^+] = [OH^-]$. C'est le point d'équivalence :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ (mol/l) à } 25^\circ\text{C. } pE^H = 7$$

À l'équivalence : $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B (E)$

3^{ème} cas : si $[A^-] < [M^{n+}]$ ou $n_A < n_B$, la solution obtenue est basique : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

À la neutralité électrique :

$$[H_3O^+] + [M^{n+}] = [A^-] + [OH^-]$$

$[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$.

$$[OH^-] = [M^{n+}] - [A^-]$$

$$D'où : [OH^-] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \text{ (mol/l)}$$

$$\text{Alors } [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ (mol/l) à } 25^\circ\text{C.}$$

Expression du pH :

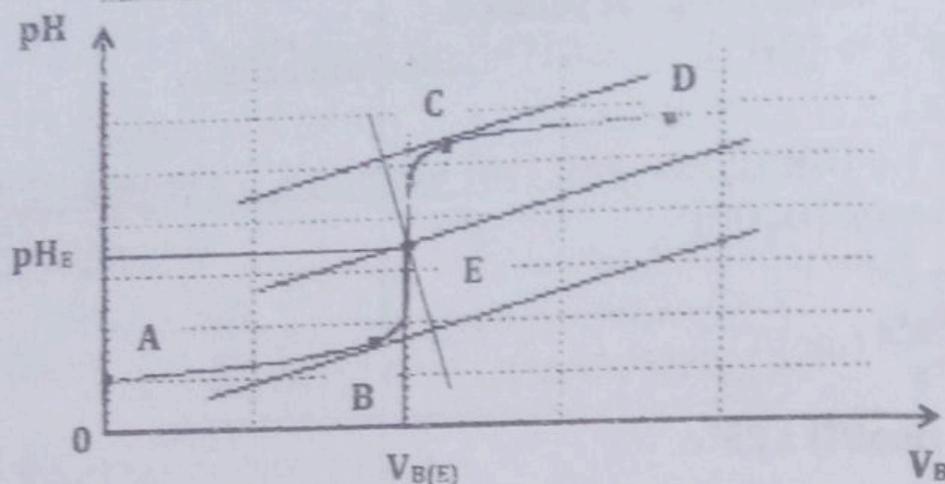
$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

$$\Leftrightarrow pH = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

* Courbe de variation du pH en fonction du volume de la base versée dans le becher : $pH = f(V_B)$

V_B (ml)	0	V_1	V_2	-	-
pH	pA^H	p_1^H	p_2^H	-	-

* Lors de l'action d'une solution d'acide fort sur une solution de base forte, la solution obtenue à l'équivalence est neutre : le pH est égal à 7 à 25°C.



- Au début du virage :
 $V_B = 0$; $P_A^H = -\log C_A$
 $C_A = 10^{-P_A^H}$ (mol/l)
- À la fin du virage :
 $V_B \rightarrow \infty$; $P_B^H = 14 + \log C_B$
 $C_B = 10^{P_B^H - 14}$ (mol/l)
- À l'équivalence :
 $n_A = n_B$
 $C_A V_A = C_B V_{B(E)}$

• Principales caractéristiques du graphe

$$pH = f(V_B)$$

La courbe $pH = f(V_B)$ est croissante ; elle a la forme de la lettre S (on appelle des fois sigmoïde).

Elle présente trois (3) parties distinctes :

- Première partie (AB) : la courbe est presque rectiligne et le PH varie peu lors de l'addition de la solution de base forte.

En outre la courbe est légèrement croissante ; présente une concavité tournée vers le haut.

- Deuxième partie (BC) : on observe « saut de pH » et la courbe change de concavité. Elle est pratiquement verticale.

- Troisième partie (CD) : le pH croit de nouveau lentement de manière presque linéaire autrement dit la courbe tendant vers une asymptote horizontale.

En outre la courbe est de nouveau légèrement croissante et présente une concavité tournée vers le bas.

• Détermination du point d'équivalence:

Nous retenons deux méthodes pour déterminer l'équivalence :

a) Le dosage colorimétrique : à l'aide d'un indicateur coloré ; on choisit un indicateur coloré tel que la courbe $pH = f(V_B)$ soit pratiquement verticale dans le domaine de pH correspondant à la zone de virage de l'indicateur coloré.

• Cette courbe est caractérisée par une faible variation de pH avant et après le point d'équivalence et par la brusque variation de pH autour du point d'équivalence.

• Point d'équivalence ou point d'inflexion

• Choix de l'indicateur : Dans un virage colorimétrique, il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH du point d'équivalence.

NB : Le bleu bromothymol est l'indicateur coloré le plus approprié pour un virage acide fort/base forte.

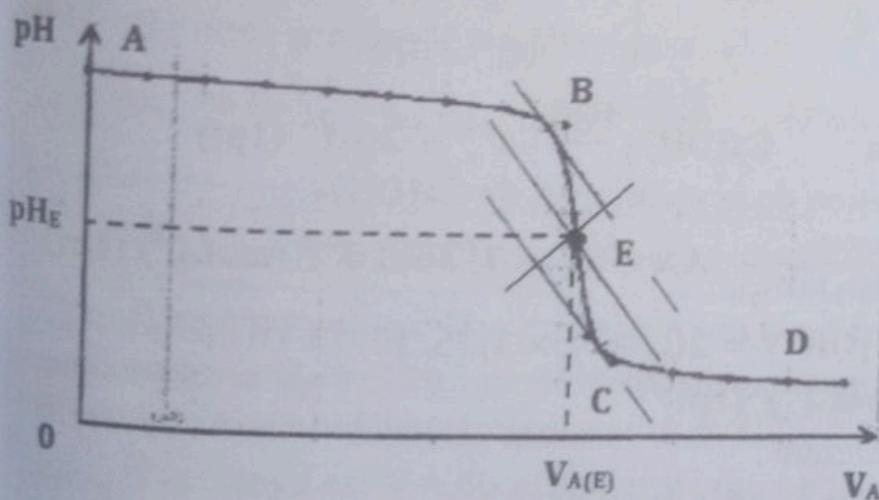
b) Le dosage pH-métrique : méthode de tangentes parallèles (voir la courbe précédente) :

- Tracer deux tangentes parallèles au niveau des deux courbures ;
- Tracer une perpendiculaire commune à ces deux tangentes ;
- A partir du milieu I de cette sécante, tracer une parallèle aux deux tangentes restant équidistante de celles-ci ; son intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ définit le point d'équivalence E.

3-2/- Dosage d'une base forte par un acide fort :

- Résumé voir le cours précédent sur le dosage d'un acide fort par une base forte.
 - Courbe de variation du pH en fonction du volume de l'acide versé dans le bécher : $\text{pH} = f(V_A)$
- Soit le tableau du dosage :

V_A (ml)	0	V_1	V_2	-	-
pH	pH_B^H	pH_1^H	pH_2^H	-	-



- Au début du virage:
 $V_A = 0, \text{pH}_B^H = 14 + \log C_B$
 $C_B = 10^{\text{pH}_B^H - 14}$ (mol/l)
- À la fin du virage:
 $V_A \rightarrow \infty, \text{pH}_A^H = -\log C_A$
 $C_A = 10^{-\text{pH}_A^H}$ (mol/l)
- À l'équivalence :
 $n_A = n_B$
 $C_A V_{A(E)} = C_B V_B$

Exercices avec corrigés:

Exercice (1) : Extrait BAC-Guinée 2018 T(SM/SE).

On dissout 0,5 g d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 dans 500 ml d'eau.

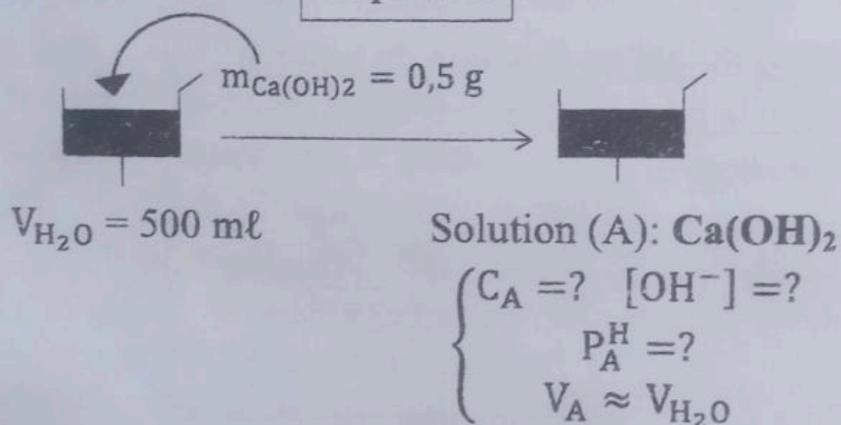
- 1)- Ecrire l'équation de la réaction de Ca(OH)_2 avec l'eau.
- 2)- Calculer la concentration de la solution A d'hydroxyde de calcium ainsi obtenue; en déduire $[\text{OH}^-]$ et le pH de la solution A.
- 3)- On ajoute, à A, 500 ml d'une solution B d'hydroxyde de sodium de pH inconnu.

Le pH de la solution C obtenue est 12,2; en déduire le pH inconnu.

- 4)- Quel volume de HCl à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ faut-il ajouter à 100 ml de la solution C pour obtenir une solution de pH = 7 ?

On donne : $\log 2,7 = 0,4$; $\log 4,6 = 0,7$; $10^{0,57} = 3,71$; $10^{0,8} = 6,3$.

Réponses



1) Equation de la réaction : $\text{Ca(OH)}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (1pt)

2) Calculons la concentration de la solution A de Ca(OH)_2 :

$$C_A = \frac{n_A}{V_A} \Rightarrow C_A = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{M(\text{Ca(OH)}_2) \times V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{AN : } C_A = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \text{ (1pt)}$$

- Déduisons-en $[\text{OH}^-]$: $[\text{OH}^-] = 2C_A = 2 \times 1,35 \cdot 10^{-2}$

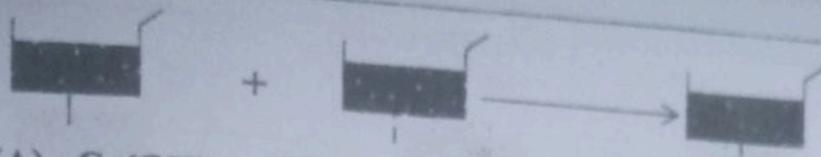
$$[\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \text{ (1pt)}$$

- Le pH de la solution obtenue :

$$\text{pH} = 14 + \log 2C_A \text{ ou } \text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

$$\text{AN : } \text{pH} = 12,43 \text{ ou } \text{pH} = 12,40 \text{ (1pt)}$$

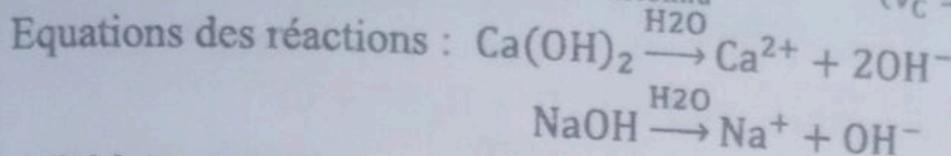
3)



Solution (A) : Ca(OH)_2
 $\begin{cases} C_A \\ V_A \end{cases}$

Solution (B) : NaOH
 $\begin{cases} V_B = 500 \text{ ml} \\ P_{\text{inconnu}}^{\text{H}_2\text{O}} \end{cases}$

Solution (C)
 $\begin{cases} P_C^{\text{H}} = 12,2 \\ V_C = V_A + V_B \end{cases}$



– Déduisons – en le pH inconnu (P_B^{H}) :

$$P_B^{\text{H}} = 14 + \log C_B \quad \text{Ou} \quad P_B^{\text{H}} = 14 + \log [\text{OH}^-]_B$$

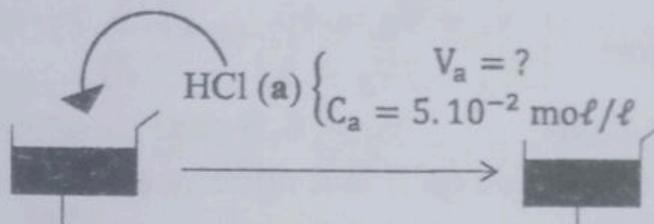
Trouvons C_B :

$$2n_A + n_B = n_C \Leftrightarrow 2C_A V_A + C_B V_B = C_C V_C ; V_C = V_A + V_B$$

$$C_B = \frac{C_C(V_A + V_B) - 2C_A V_A}{V_B} \quad C_C = 10^{P_C^{\text{H}} - 14} \quad \text{Ainsi : } C_B = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}$$

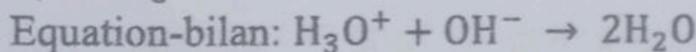
AN: $P_{\text{inconnu}}^{\text{H}} = P_B^{\text{H}} = 11,66 \quad \text{Ou} \quad P_{\text{inconnu}}^{\text{H}} = P_B^{\text{H}} = 11,70 \text{ (2pts)}$

4)-



Solution (C) $\begin{cases} V_C = 100 \text{ ml} \\ C_C \end{cases}$

Solution obtenue : pH = 7



pH = 7 : nous sommes à l'équivalence, alors : $n_{(\text{OH}^-)}^{\text{C}} = n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^{\text{a}} \Leftrightarrow$

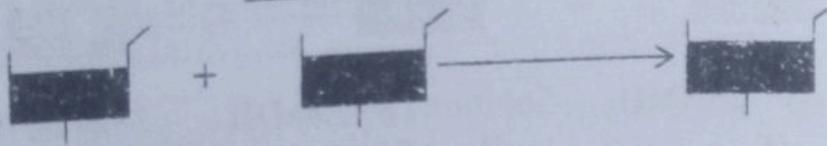
$$n_C = n_a \Leftrightarrow C_C V_C = C_a V_a \quad V_a = \frac{C_C V_C}{C_a} \quad \text{D'où : } V_a = 31,6 \text{ ml (2pts)}$$

Exercice (2) : Extrait BAC-Guinée 2016 T(SM/SE).

On mélange un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ avec un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Le volume total du mélange est $V = 40 \text{ cm}^3$. Le pH du mélange est de 3,9.

- Ecrire l'équation de la réaction ?
- Trouver les volumes V_A et V_B des solutions acide et basique ?
- Quel volume de solution acide ou basique faut-il rajouter au mélange pour avoir un pH final égal à 7 ? On donne : $10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

Réponses



Solution HCl

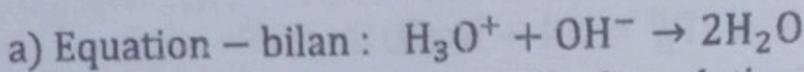
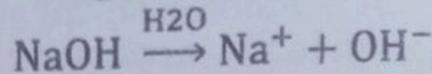
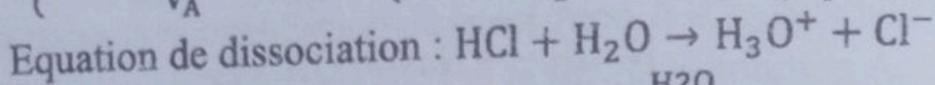
$$\begin{cases} C_A = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ V_A \end{cases}$$

Solution NaOH

$$\begin{cases} C_B = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ V_B \end{cases}$$

Solution obtenue

$$\begin{cases} P_{\text{mélange}}^H = 3,9 \\ V_T = 40 \text{ cm}^3 \end{cases}$$



b) Trouvons les volumes V_A et V_B des solutions acide et basique

$$V_A + V_B = 40 \text{ (E}_1\text{)}$$

$P_{\text{mélange}}^H = 3,9 < 7$: la solution obtenue est acide.

$$\text{pH} = -\log \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \text{Ainsi,} \quad \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_T} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{D'où : } 3V_A - 7V_B = 52 \text{ (E}_2\text{)}$$

Alors on a le système :

$$\begin{cases} V_A + V_B = 40 & \text{(E}_1\text{)} \\ 3V_A - 7V_B = 52 & \text{(E}_2\text{)} \end{cases}$$

$$\text{D'où : } V_A = 33,2 \text{ cm}^3 \quad V_B = 6,8 \text{ cm}^3$$

c) Le volume de solution basique qu'il faut rajouter au mélange pour avoir un pH final égal à 7 :

À l'équivalence :

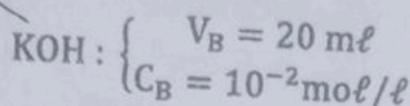
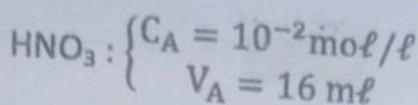
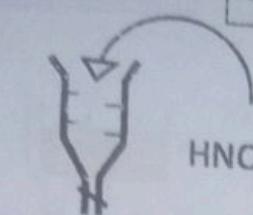
$$n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_{B(E)} \quad \text{et} \quad V_{B(E)} = V_B + V_{B'}$$

$$\text{ainsi, } C_A V_A = C_B (V_B + V_{B'}) ; V_{B'} = \frac{C_A V_A}{C_B} - V_B \quad \text{D'où : } V_{B'} = 7,43 \text{ cm}^3$$

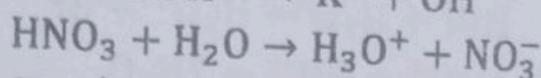
Exercice (3)

Un bécher contient 20 ml d'une solution de KOH à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. La burette contient une solution de HNO_3 (acide nitrique) à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Pour un volume $V_A = 16 \text{ ml}$ et pour des solutions dont les concentrations initiales sont égales à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, faire le bilan des espèces présentes dans la solution ; déterminer leurs concentrations et le pH de la solution.

Réponses



-Equation des réactions : $\text{KOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{OH}^-$



-Equation bilan : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

-Les espèces chimiques présentes sont : H_3O^+ ; OH^- ; K^+ ; NO_3^-

- Calcul des concentrations molaires :

$$[\text{K}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{K}^+] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{NO}_3^-] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$[\text{K}^+] > [\text{NO}_3^-]$ ou alors $n_B > n_A$: donc, la solution obtenue est basique.

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- Le pH de la solution

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] \quad \text{ou} \quad \text{pH} = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

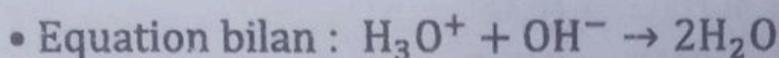
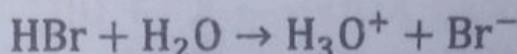
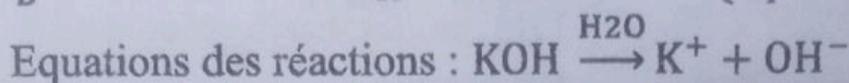
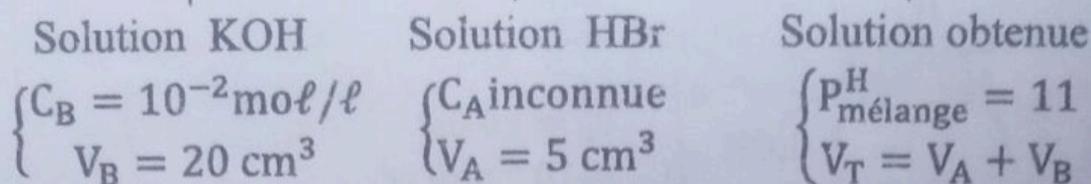
$$\text{D'où : pH} = 11,04$$

Exercice (4) : Extrait BAC-Guinée 1998 T(SM)

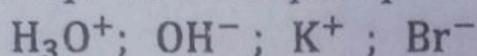
On mélange 20 cm^3 d'une solution de potasse KOH à 10^{-2} mol/l et 5 cm^3 d'une solution d'acide bromhydrique HBr de concentration C inconnue, le pH du mélange est égal à 11.

- 1) En déduire les concentrations en ions H_3O^+ , OH^- , K^+ et Br^- .
- 2) Calculer C.
- 3) Quel volume de solution d'acide bromhydrique faut-il ajouter aux 5 cm^3 déjà versés pour atteindre le point d'équivalence ?
- 4) Quel est le pH de la solution d'acide bromhydrique utilisée ?

Réponses



Inventaire des espèces chimiques présentes dans le mélange :



1) Déduisons-en les concentrations en $\text{H}_3\text{O}^+; \text{OH}^-; \text{K}^+$ et Br^-

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{K}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{K}^+] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Br}^-]$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$, on négligera alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$

Ainsi; $[\text{Br}^-] = [\text{K}^+] - [\text{OH}^-]; [\text{Br}^-] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

2) Calculons C : $[\text{Br}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow C_A = \frac{[\text{Br}^-](V_A + V_B)}{V_A}$

D'où : $C_A = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3) Le volume de HBr qu'il faut ajouter au 5 cm^3 déjà versés pour atteindre le point d'équivalence :

$n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_{A(E)} = C_B V_B$ et $V_{A(E)} = V_A + V_{\text{HBr}}$

ainsi, $C_A (V_A + V_{\text{HBr}}) = C_B V_B$

$V_{\text{HBr}} = \frac{C_B V_B}{C_A} - V_A$ D'où : $V_{\text{HBr}} = 0,71 \text{ cm}^3$

4) Le pH de la solution de HBr utilisé:

$\text{pH} = -\log C_A \Rightarrow$ D'où: $\text{pH} = 1,45$

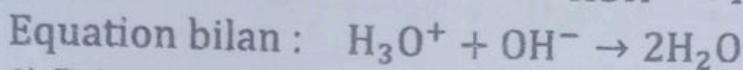
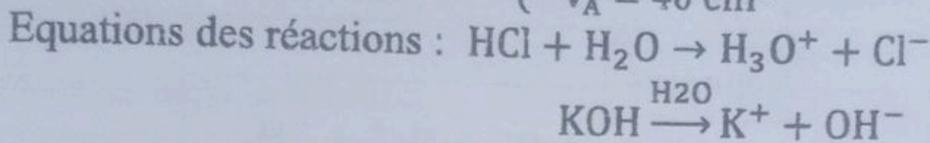
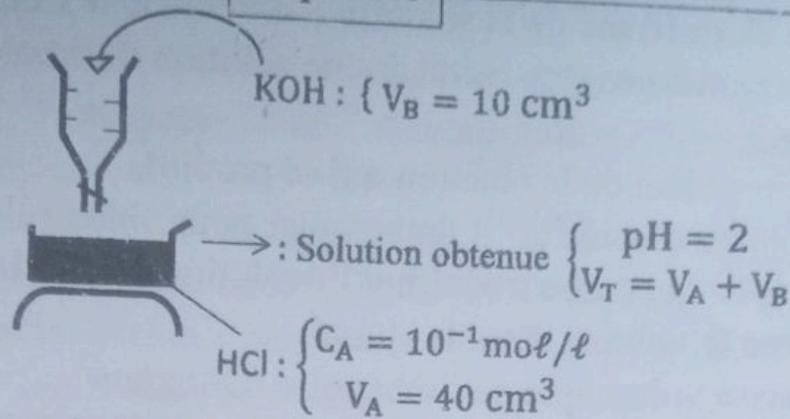
Exercice (5)

Dans 40 cm^3 d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-1} \text{ mol/l}$, on verse 10 cm^3 d'une solution de potasse; le pH de la solution obtenue vaut 2.

1) Déterminer les concentrations des ions présents.

2) Quelle est la masse de KOH dissoute par litre de solution ?

Réponses



1) Déterminons les concentrations des ions présents :

Inventaires : H_3O^+ ; OH^- ; K^+ ; Cl^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, on négligera alors $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Ainsi : $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{K}^+] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

2) La masse de KOH dissoute par litre de solution :

$$m_B = n_B \times M(B) = C_B V_B \times M(B)$$

$$[\text{K}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow C_B = \frac{[\text{K}^+] \times (V_A + V_B)}{V_B}$$

$$m_{\text{KOH}} = 19,6 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 196 \text{ mg}$$

Exercice (6)

Dans 20 ml d'éthanol pur, on introduit 1,0 g de sodium. L'éthanol réagit avec le sodium suivant l'équation : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2$.

1) Préciser le réactif limitant.

2) A la fin de la réaction, on verse le mélange réactionnel dans une fiole jaugée de 200 ml et on complète avec l'eau jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution ainsi obtenue.

Calculer la concentration des ions OH^- dans la solution S. Calculer le pH de la solution.

3) On prélève alors 10 ml de la solution S obtenue que l'on place dans un bécher. On ajoute progressivement une solution décimolaire d'acide chlorhydrique.

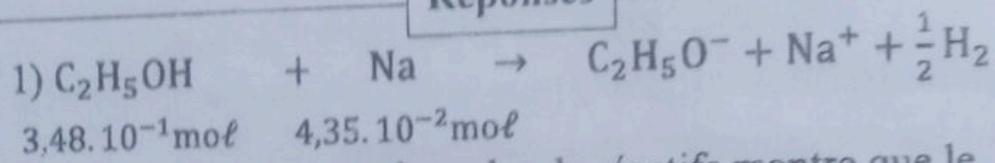
Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

Calculer le volume d'acide qu'il faut ajouter pour obtenir l'équivalence.

Donner l'allure de la courbe traduisant l'évolution du pH du milieu réactionnel avec le volume d'acide ajouté.

On donne : masse volumique de l'éthanol = $0,80 \text{ g/cm}^3$

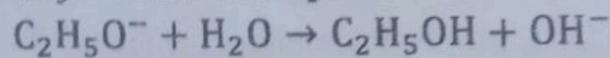
Réponses



Le calcul des nombres de moles de réactifs montre que le réactif limitant est le sodium.

2) Le nombre de moles d'ions éthanoate formés est $n = 4,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Ces ions réagissent sur l'eau pour donner autant de moles d'ions hydroxyde suivant l'équation :



La concentration molaire des ions hydroxyde est donc :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V} = 2,17 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,61 \cdot 10^{-14} = 13,3$$

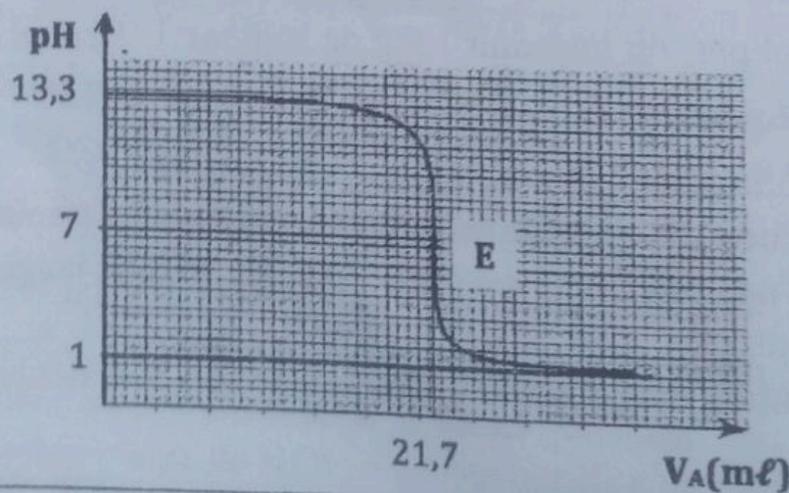
D'où : pH = 13,3

3) L'équation bilan de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

La relation d'équivalence nous donne :

$$C_A V_A = C_B V_B \rightarrow V_A = 21,7 \text{ ml}$$

Allure du graphique



Chimie et vocabulaire :

- Réactif limitant : se dit d'un réactif totalement consommé au cours de la transformation et qui se trouve plus dans l'état final.
- L'état final : est atteint lorsque l'un au moins des réactifs est totalement consommé : la transformation chimique s'arrête.

Exercice (7) : Extrait BAC-Guinée 2011 T(SM/SE).

A 10 cm^3 de Solution d'acide chlorhydrique de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On ajoute 10 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - 2) Peut-on ainsi atteindre l'équivalence acido-basique ? Préciser si la solution est acide, basique, ou neutre.
 - 3) Déterminer le pH de la solution.
 - 4) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.
- On donne : $\log 5 = 0,7$.

Réponses

Equations des réactions : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
 $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

- 1) L'équation bilan : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $n_A = C_A V_A = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $n_B = C_B V_B = 10^{-4} \text{ mol}$
 • $n_A > n_B$; on ne peut pas atteindre l'équivalence acido-basique.
 Cela traduit que $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$; alors la solution obtenue est acide.

3) Le pH de la solution

$$\text{pH} = -\log \frac{n_A - n_B}{V_T}; \quad V_T = V_A + V_B \quad \text{D'où : } \text{pH} = 2,3$$

4) Concentration des différentes espèces chimiques présentes

en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (8) : Extrait BAC-Guinée 2012 T(SM/SE).

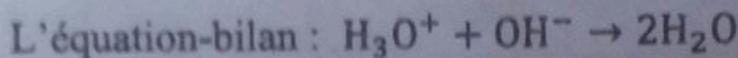
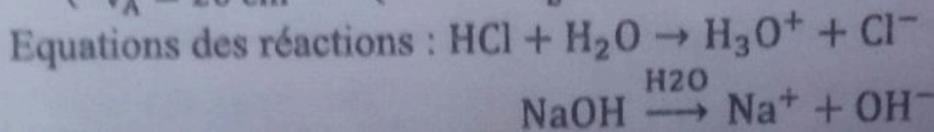
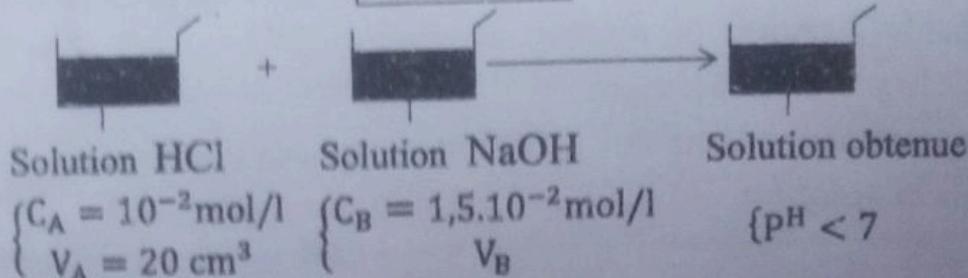
On mélange 20 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et un volume V d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. La solution obtenue a un pH inférieur à 7.

- a)- Exprimer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution en fonction de V .

b)- Déterminer le volume V lorsque le $\text{pH} = 2,5$.

c)- Quel est le volume de la solution de soude nécessaire pour obtenir l'équivalence ? Quel est alors le pH de la solution ? Justifiez votre réponse.

Réponses



Inventaire des espèces chimiques en solution : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; Cl^-

a) Exprimons les concentrations des différentes espèces chimiques en solution en fonction de V_B :

• $\text{pH} < 7$, signifie que la solution obtenue est acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(20 - 1,5V_B) \cdot 10^{-2}}{20 + V_B} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{(20 + V_B) \cdot 10^{-2}}{20 - 1,5V_B} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{20 + V_B} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Na}^+] = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} V_B}{20 + V_B} \text{ mol.l}^{-1}$$

b) Déterminons le volume V_B lorsque le $\text{pH} = 2,5$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(20 - 1,5V_B) \cdot 10^{-2}}{20 + V_B} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

D'où : $V_B = 7,53 \text{ cm}^3$

c) Le volume de la solution de soude nécessaire pour obtenir

l'équivalence : $C_A V_A = C_B V_{B(E)} \Rightarrow V_{B(E)} = \frac{C_A V_A}{C_B}$

D'où : $V_{B(E)} = 13,3 \text{ cm}^3$

• pH de la solution : $\text{pH} = 7$

• Justification : à l'équivalence la solution est neutre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Exercice (9)

On mélange 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,020 mol/l avec 30 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 4,0 g/l et 50 ml d'une solution de chlorure de sodium à 0,010 mol/l.

Déterminer le pH du mélange.

On donne : masse molaire de la soude $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$.

Réponses

Posons : $C_1 =$ Concentration molaire de l'acide ;
 $V_1 =$ volume de l'acide ;
 $C_2 =$ Concentration molaire de la soude
 $V_2 =$ volume de soude
 $C_3 =$ Concentration molaire de chlorure de sodium
 $V_3 =$ volume de chlorure de sodium

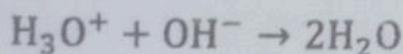
Le nombre de moles d'ions H_3O^+ apportés par l'acide est :

$$n_1 = C_1 V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le nombre de moles d'ions OH^- apportés par la soude est :

$$n_2 = C_2 V_2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Il se produit une réaction totale entre les ions H_3O^+ et OH^-



Les ions OH^- sont en excès, il reste à la fin de la réaction :

$$3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol d'ions OH}^-$$

Ce qui donne : $[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{OH}^-)}{V_1 + V_2 + V_3} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Nous aurons donc : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 11,7$

Exercice (10)

A l'aide d'une burette délivrant 20 gouttes par cm^3 , on ajoute une goutte d'une solution de HCl de concentration 0,2 mol/l dans 100 cm^3 d'eau distillée.

1) Calculer la concentration en ions Hydronium de la solution obtenue ainsi que le pH.

2) A l'aide de la même burette on ajoute une, deux puis trois gouttes d'une solution de soude de concentration 10^{-1} mol/l dans la solution précédente. Calculer la concentration en ion Hydronium et le pH de la solution après chacune de ces additions.

Réponses

Equation de dissociation : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

1) La concentration en ions hydronium de la solution obtenue :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_A \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{solution}} = C_A V_A ;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A V_A}{V_{\text{solution}}} ; \quad V_{\text{solution}} = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_A \approx V_{\text{H}_2\text{O}}$$

Calcul de V_A : 20 gouttes $\rightarrow 1\text{cm}^3$

$$1 \text{ goutte} \rightarrow V_A \Leftrightarrow V_A = \frac{1}{20} = 5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{mol.l}^{-1}$$

- Le pH de la solution: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; \text{pH} = 4$

2) Calcul de la concentration en ions hydronium et le pH de la solution après chacune de ces additions :

• **Après la 1^{ème} addition** : Equation-bilan : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

$$20 \text{ gouttes} \rightarrow 1\text{cm}^3$$

$$1 \text{ gouttes} \rightarrow V_B \Leftrightarrow V_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3$$

• $n_{\text{H}_3\text{O}^+} > n_{\text{OH}^-}$; alors la solution obtenue est acide.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+} - n_{\text{OH}^-}}{V_T} ; V_T = V_A + V_B \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{mol.l}^{-1}$$

-Le pH de la solution : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; \text{pH} = 4,3$

• **Après la 2^{ème} addition** :

$$20 \text{ gouttes} \rightarrow 1\text{cm}^3$$

$$2 \text{ gouttes} \rightarrow V_B \Leftrightarrow V_B = \frac{2}{20} = 10^{-1} \text{cm}^3$$

$$n_{\text{OH}^-} = n_B = C_B V_B = 10^{-5} \text{mol} ; n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-5} \text{mol}$$

• $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$; alors la solution obtenue est neutre.

C'est l'équivalence acido-basique. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$ à 25°C .

-Le pH de la solution : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; \text{pH} = 7$

• **Après la 3^{ème} addition** :

$$20 \text{ gouttes} \rightarrow 1\text{cm}^3$$

$$3 \text{ gouttes} \rightarrow V_B \Leftrightarrow V_B = \frac{3}{20} = 0,15 \text{cm}^3$$

$$n_{\text{OH}^-} = n_B = C_B V_B = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{mol} ; n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-5} \text{mol}$$

• $n_{\text{H}_3\text{O}^+} < n_{\text{OH}^-}$; alors la solution obtenue est basique.

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_T} ; \quad [\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{mol.l}^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-10} \text{mol.l}^{-1}$$

-Le pH de la solution : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; \text{pH} = 9,7$

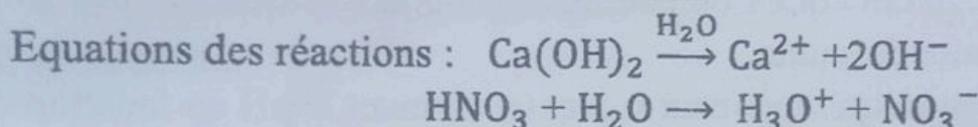
Exercice (11)

Un volume $V_b = 50,0 \text{ mL}$ d'hydroxyde de calcium (considérée comme base forte) est dosé par l'acide nitrique (acide fort) de concentration $C_a = 9.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour $V_a = 12,0 \text{ mL}$.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction acide-base
- 2) En déduire la concentration C_b de l'hydroxyde de calcium.
- 3) Calculer le pH de la base de départ ainsi que le pH de l'acide utilisé pour faire ce dosage.
- 4) Calculer la masse de nitrate de calcium formé.

On donne : Masses molaires atomiques en g/mol :
 $H = 1$; $O = 16$; $Ca = 40$; $N = 14$.

Réponses



- 1) Equation-bilan de la réaction: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) Déduisons-en la concentration C_b de l'hydroxyde de calcium : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-} \Leftrightarrow C_a V_{aE} = 2C_b V_b$

$$C_b = \frac{C_a V_{aE}}{2V_b} ; C_b = 1,08.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

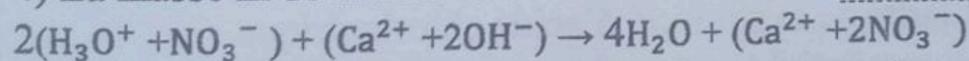
- 3) Le pH de la base de départ :

$$\text{pH} = 14 + \log 2C_b \quad \text{pH} \approx 12,3$$

Le pH de l'acide utilisé pour faire le dosage :

$$\text{pH} = -\log C_a ; \text{pH} \approx 1$$

- 4) La masse m de nitrate de calcium formé :



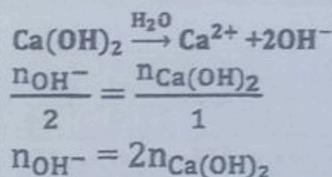
Après évaporation de l'eau on obtient les cristaux de nitrate de calcium $\text{Ca(NO}_3)_2$.

De l'équation précédente on a : $\frac{n_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{1} = \frac{n_b}{1} = \frac{n_a}{2} \Rightarrow$

$$\frac{m_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{M_{\text{Ca(NO}_3)_2}} = \frac{C_a V_{aE}}{2} \Leftrightarrow m_{\text{Ca(NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Ca(NO}_3)_2} \times C_a V_{aE}}{2}$$

$$\text{D'où : } m_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 88,5610^{-2} \text{ g}$$

NB :



Ca(OH)_2 : est une dibase forte.

Exercices d'amélioration

Exercice(1): Un bécher contient $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de soude. On y ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique ($C_2 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$). Le saut de pH se fait pour un volume d'acide versé $V_2 = 18 \text{ cm}^3$.

- 1) Donner l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V)$.
- 2) Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution initiale de soude.
- 3) Vers quelle valeur tend le pH de la solution finale ?
- 4) Calculer la masse m de chlorure de sodium se trouvant dans la solution à l'équivalence. Cette masse augmente-t-elle après l'équivalence ?

On donne : Masses molaires atomiques en g/mol : H :1; O :16; Na :23; Cl :35,5.

Réponses : 2)- $C_1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; 3) $\text{pH} = 3$; 4)- $m = 1,053 \text{ mg}$.

Exercice (2): On veut doser une solution d'acide chlorhydrique. On utilise un volume initial de 10 cm^3 que l'on neutralise progressivement par une solution aqueuse décimolaire de soude.

On note les résultats expérimentaux suivants, donnant le pH en fonction du volume de base ajoutée (V_B , en cm^3).

V_B	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,5	9,99
	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2	2,3	2,6	3,3

10,0	10,1	10,5	11	12	13	14	15	16	17
7	10,7	11,4	11,7	12	12,1	12,2	12,3	12,4	12,4

- 1)- Ecrire l'équation de la réaction responsable des variations du pH.
- 2)- Tracer sur un papier millimétrique la courbe traduisant la variation du pH en fonction de V_B .

Echelles : 1 cm par cm^3 en abscisses ; 1 cm par unité en ordonnées.

- 3)- Calculer la molarité de la solution d'acide chlorhydrique.
- 4)- Recenser les divers individus chimiques présents dans le bécher pour $V_B = 12 \text{ cm}^3$. Calculer leurs molarités.

Exercice (3): Un bécher contient 20 ml d'une solution de HCl à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Et la burette contient de NaOH à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour $V_B = 12 \text{ ml}$.

- 1) Faire le bilan des espèces présentes dans la solution.
- 2) Déterminer leur concentration et le pH de leurs solutions.

Exercice (4): Un bécher contient 10 cm^3 d'une solution aqueuse déci-normale d'acide chlorhydrique, du dessus une burette contient une solution aqueuse 0,1M de soude.

- A) 1- Quel est le pH de la solution dans le bécher.

2- Quel volume de soude faut-il verser pour atteindre le point d'équivalence ?
Quel serait alors le pH dans le bécher.

B) On laisse couler lentement la solution de soude dans le but de tracer le grap
représentant le pH dans le bécher en fonction du nombre $X \text{ cm}^3$ de la solution
de soude versée.

On a versé dans le bécher $X \text{ cm}^3$ de la solution de soude ($0 \leq X \leq 8$).

Exprimez en fonction de X le pH dans le bécher. AN : $X=2$; $X=4$; $X=6$; $X=8$.

C) On continue de laisser couler la solution de soude.

On dépasse le point d'équivalence.

1) On verse 12 cm^3 de la solution de soude (12 cm^3 versés à partir du début du
dosage).

Montrer que tout se passe comme si on versait $Y \text{ cm}^3$ de la solution de soude
dans un certain volume V d'eau B.

Calculer Y et V . Quel est alors le pH dans le bécher.

2) On verse $X \text{ cm}^3$ de la solution de soude ($X \geq 10 \text{ cm}^3$; $X \text{ cm}^3$ mesuré à parti
du début du dosage.)

Calculer le pH dans le bécher en fonction de X . AN : $X=10$; $X=12$; $X=14$;
 $X=16$.

Vers quelle limite tend le pH lorsque X tend vers l'infini.

D) Rassembler les résultats numériques pour : $X=0$; $X=2$; $X=4$; $X=6$; $X=8$;
 $X=10$; $X=12$; $X=14$; $X=16$; $X \rightarrow \infty$

Tracer la courbe de variation du pH en fonction de X .

Réponses partielles: A) 1) $P_A^H = 1$; 2) $V_{B(E)} = 10 \text{ cm}^3$; $\text{pH} = 7$

B) $\text{pH} = -\log \frac{1-0,01X}{10+X}$; Application numérique : $X=2$ $\text{pH} = 1,17$

$X=4$ $\text{pH} = 1,36$

$X=6$ $\text{pH} = 1,60$

$X=8$ $\text{pH} = 1,95$

C) 1) $y = 2 \text{ cm}^3$; $V = 20 \text{ cm}^3$; $\text{pH} = 11,95$

2) $\text{pH} = 14 + \log \frac{(0,1X-1)}{(10+X)}$ Application numérique : $X=10$ $\text{pH} = 7$

$X=12$ $\text{pH} = 11,95$

$X=14$ $\text{pH} = 12,22$

$X=16$ $\text{pH} = 12,36$

• $\lim_{X \rightarrow \infty} \text{pH} = 13$

$X \rightarrow \infty$

Exercice (5) : On verse progressivement un volume V d'une solution
d'hydroxyde de sodium dans un volume $V_0 = 10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide
chlorhydrique.

1° Donner l'allure sommaire de la courbe de variation du pH en fonction du volume v de solution ajoutée. (D'après les renseignements, on notera le pH initial, le pH à l'équivalence et la valeur du pH en présence d'un gros excès de solution ajoutée.)

2° En déduire l'indicateur coloré le mieux adapté pour déterminer la fin de la réaction acido-basique.

Données: Toutes les solutions ont une concentration molaire: $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$.

-Solution aqueuse de chlorure d'hydrogène : pH = 1,0.

- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : pH = 13,0.

Hélianthine zone de virage : $3,1 < \text{pH} < 4,4$

Rouge de méthyle zone de virage : $4,2 < \text{pH} < 6,2$

Bleu de bromothymol zone de virage : $6,0 < \text{pH} < 7,6$

Phénolphthaléine zone de virage : $8,2 < \text{pH} < 10,0$

Exercice (6) : Dans un bécher, on verse successivement 20 cm^3 de potasse KOH à 0,05 molaire, 12 cm^3 de HCL à 0,01 molaire, 5 cm^3 de H_2SO_4 à 0,07 mol/l et 13 cm^3 à 0,065 mol/l. Quel est le pH de la solution obtenue ?

Réponses partielles : pH = 1,52

Exercice (7) : On met en présence 10 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol/l et 40 cm^3 de soude à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

a) Quelles sont les concentrations (molarités) des ions Na^+ ; Cl^- ; H_3O^+ et OH^- présents dans la solution en fin de réaction.

b) Quel est alors le pH ?

Exercice (8) : Les solutions commerciales de la marque Destop, vendues pour déboucher les canalisations, contiennent essentiellement de l'hydroxyde de sodium. On peut lire sur l'un des flacons : <<Densité de la solution par rapport à l'eau : 1,23 ; pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium 29 % . >>

1)-Déterminer l'ordre de grandeur de la concentration de cette solution commerciale notée S.

2)-On souhaite doser S par une solution d'acide nitrique à 0,1 mol/l. Quel est le volume de solution d'acide nitrique nécessaire au dosage de 20 ml de S ?
Conclure.

3)-Quelle dilution faut-il faire subir à la solution S pour que le dosage de 20 ml de la solution diluée notée S' se fasse avec environ 20 ml de solution d'acide à 0,1 mol/l (le dosage est alors dit : << dosage volume à volume >>).

4)-Préciser le matériel utilisé (pipette, fiole jaugée, etc.) pour réaliser cette dilution.

Réponses partielles : 1°) $C \approx 8,9 \text{ mol/l}$; 2°) $V \approx 1785 \text{ cm}^3$; 3°) il faut diluer 100 fois la solution S.

4°) pipette jaugée de 10 ml et fiole jaugée de 1 l (dilution en 1 étape) ou 2 pipettes jaugées de 10 ml et 2 fioles jaugées de 100 ml (dilution en 2 étapes).

Exercice (9): Le rouge de méthyle est un indicateur coloré dont la zone de virage est comprise entre $\text{pH} = 4,2$ et $\text{pH} = 6,2$: dans une solution de $\text{pH} \leq 4,2$, il devient rouge, et dans une solution de $\text{pH} \geq 6,2$ il devient jaune.

1)- Soit une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium de molarité $C_B = 0,01 \text{ mol/l}$. On verse dans un bécher 20 cm^3 de cette solution : on ajoute quelques gouttes de rouge de méthyle : quelle couleur observe-t-on ?

2)- On verse progressivement dans ce bécher, contenant 20 cm^3 de solution (S_B), une solution (S_A) d'acide chlorhydrique de molarité $C_A = 0,01 \text{ mol/l}$.

a)- Quel volume $V_{A(E)}$ de solution (S_A) faut-il verser pour obtenir le point d'équivalence ?

b)- Quel volume V_{A1} de solution (S_A) faut-il verser pour que le rouge de méthyle commence à virer ?

c)- Quel volume V_{A2} de solution (S_A) faut-il verser pour que le rouge de méthyle finisse de virer ?

d)- Peut-on utiliser le rouge de méthyle pour effectuer le dosage de la solution (S_B) par la solution (S_A) ? Pourquoi ?

Indications : 1) la solution (S_B) est nettement basique.

2.) a) Utiliser le fait qu'à l'équivalence on a la relation $C_A V_{A_E} = C_B V_B$; b) Utiliser l'électroneutralité de la solution obtenue et remarquer que si $V_A = V_{A1}$ on a $\text{pH} = 6,2$ (sol. acide) ; c) Utiliser à nouveau l'électroneutralité de la solution obtenue et remarquer que si $V_A = V_{A2}$, on a $\text{pH} = 4,2$ (solution nettement acide) ; d) Etudier la précision obtenue.

Réponses partielles: 1) Jaune ; 2) a) $V_{A_E} = 20 \text{ cm}^3$; b) $V_{A1} = 20 \text{ cm}^3$;

c) $V_{A2} = 20,25 \text{ cm}^3$; d) Oui, avec une bonne approximation.

Exercice (10): On introduit 5 g d'hydroxyde de sodium dans une fiole jaugée on complète à 1 l avec de l'eau distillée; on prélève ensuite 20 cm^3 de la solution. Quel volume de solution d'acide chlorhydrique à $0,05 \text{ mol/l}$ faut-il ajouter à la prise d'essai pour obtenir l'équivalence acido-basique ?

Choisir, dans la liste ci-dessous, un indicateur bien adapté.

Indicateur	Zone de virage (pH)
Hélianthine	3,1 - 4,4
Rouge de méthyle	4,4 - 6,2
Rouge neutre	6,8 - 8,0
Phénolphthaléine	8,2 - 9,8

Réponses partielles : $V = 50 \text{ cm}^3$; rouge neutre.

Exercice (11) : Une solution commerciale d'acide bromhydrique a une densité par rapport à l'eau valant 1,49 et contient 48 % en masse d'acide bromhydrique pur.

1)- Quel volume de solution commerciale faut-il diluer dans de l'eau distillée pour préparer 1 l d'une solution d'acide bromhydrique à 0,1 mol/l ?

2)- Afin de vérifier la concentration de la solution ainsi préparée, on en dose 10 cm³ par de l'hydroxyde de sodium à 5.10⁻² mol.l⁻¹. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium V = 19,6 cm³. Conclure.

Réponses partielles: 1) V ≈ 11,3 cm³ 2) C ≈ 9,8 mol/l

Exercice (12) : L'eau de chaux, solution de base forte, s'obtient en dissolvant de l'hydroxyde de calcium dans de l'eau. On met 100 cm³ d'eau de chaux dans un bécher et quelques gouttes de bleu de bromothymol, puis on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.l⁻¹. Le volume versé est 19,4 cm³ au moment du virage de l'indicateur.

En déduire en g.l⁻¹, la concentration massique d'hydroxyde de calcium dans l'échantillon. Réponses partielle: C = 9,7.10⁻³ mol/l, soit 0,72 g.l⁻¹.

Exercice (13) : soient :

-Une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium, de molarité C_B = 7.10⁻⁴ mol/l.

-Une solution (S_{A1}) d'acide chlorhydrique, de molarité C_{A1} = 3.10⁻⁴ mol/l.

-Une solution (S_{A2}) d'acide sulfurique, de molarité C_{A2} = 3.10⁻⁴ mol/l.

1)- On mélange un volume V_B = 30 cm³ de solution (S_B) avec un volume V_{A1} = 50 cm³ de solution (S_{A1}).

a)- La solution obtenue est-elle acide, neutre ou basique ?

b)- Calculer la molarité en ions H₃O⁺ de cette solution.

En déduire son pH.

2)- On mélange un volume V_B = 30 cm³ de solution (S_B) avec un volume V_{A2} = 50 cm³ de solution (S_{A3}). Répondre aux mêmes questions qu'au 1).

NB : Acide sulfurique sera considéré comme un diacide fort.

Indications : a) Ecrire l'équation d'électroneutralité de la solution, puis comparer [H₃O⁺] et [OH⁻]; b) négliger [H₃O⁺] ou [OH⁻] suivant que la solution obtenue est nettement basique ou nettement acide, puis utiliser la relation de définition du pH.

Réponses partielles : 1°) a) basique ; b) [H₃O⁺] = 1,33.10⁻⁴ mol/l ; c) pH = 9,9

2°) a) acide ; b) [H₃O⁺] = 1,13 mol/l ; c) pH = 3,9

Exercice (14) : Soient : -Une solution (S_A) d'acide chlorhydrique HCl de molarité C_A = 5.10⁻³ mol/l.

-Une solution (S_B) d'hydroxyde de potassium (KOH) de molarité C_B = 2.10⁻³ mol/l.

-Une solution (S_{B'}) de dihydroxyde de calcium Ca(OH)₂, de molarité

$$C_{B'} = 2.10^{-3} \text{ mol/l.}$$

1)-On mélange un volume $V_A = 40 \text{ cm}^3$ de solution (S_A) avec un volume $V_B = 60 \text{ cm}^3$ de solution (S_B).

a)-La solution obtenue est-elle acide, neutre ou basique ?

b)-Calculer la molarité en ions H_3O^+ de cette solution. En en déduire un pH.

2)-On mélange un volume $V_A = 40 \text{ cm}^3$ de solution (S_A) avec un volume $V_{B'} = 60 \text{ cm}^3$ de solution ($S_{B'}$).

Répondre aux mêmes questions qu'au 1).

Réponses partielles: 1) a) la solution obtenue est acide. b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.10^{-4} \text{ mol/l.}$

pH = 3,1 2) a) la solution obtenue est basique. b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5.10^{-11} \text{ mol/l.}$; pH = 10,6

Exercice (15) : I/-Le pH d'une solution (S) d'acide chlorhydrique de concentration molaire C est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La valeur du pH est $\text{pH} = 2,1$.

1)-Calculer la concentration molaire C de la solution (S).

2)-La méthode consistant à déterminer la concentration d'une solution à partir la mesure du pH est-elle précise, Sachant que la mesure est faite à 0,1 unité de près ?

II/-1)-La solution (S) a été fabriquée en dissolvant 50 ml de chlorure d'hydrogène gazeux dans de l'eau pure. La solution obtenue a un volume égal 250 ml.

$V(\text{gaz}) = 25 \text{ l/mol.}$ Vérifier que la valeur mesurée au pH-mètre est compatible avec le résultat du calcul.

2)-Pour contrôler la concentration de solution (S), on dose 20,0 ml de (S) avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1,00.10^{-2} \text{ mol/l.}$; l'équivalence est obtenue pour 16,4 ml de solution d'hydroxyde de sodium versée.

a)-Quel est le pH du point d'équivalence ?

b)-Quel indicateur coloré peut-il convenir pour ce dosage ?

c)-Calculer la concentration de (S) et compare le résultat obtenu aux précédents

III/-La solution (S) est diluée 10 fois pour obtenir une solution (S') de concentration molaire C'.

1)-Décrire, en nommant le matériel utilisé (à choisir dans la liste du matériel proposé), l'opération de dilution effectuée ci-dessus.

Liste du matériel pour répondre à la question (III-1).

Pipette jaugée de 10,0 ml ; éprouvette graduée en ml ; burette ; fioles jaugées de 100,0 ml ; propipette ; pissette d'eau distillée.

2)-Calculer le pH de la solution (S') de concentration C'.

3)-On dilue (S') avec de l'eau très pure. La solution finale (S'') a une concentration molaire $C'' = C'/1000$.

Peut-on prévoir le pH de la solution (S'') ? Pourquoi faut-il prendre de l'eau très pure pour faire cette dilution ?

Exercice (16) : Pour déterminer la concentration C_B d'une solution S_B d'hydroxyde de sodium, on en prélève $V_B = 10,0 \text{ cm}^3$ que l'on introduit dans un bécher, puis on ajoute de l'eau. On y verse alors progressivement le contenu d'une burette graduée remplie d'une solution S_A d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et à chaque ajout, on relève le pH (voir tableau).

	0	2,0	4,0	6,0	9,0	11,5	12,0	12,5	13,5	14,0
pH	12,5	12,0	11,9	11,7	11,5	11,2	11,1	11,0	10,8	10,6
	14,5	15,0	16,0	16,5	17,0	18,0	20,0	22,0	25,0	
pH	10,3	7,2	3,4	3,2	3,1	3,0	2,8	2,7	2,5	

1) a) Ecrire l'équation bilan de la réaction prépondérante entre les espèces chimiques des deux solutions ?

b) Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_A)$?

c) Utiliser cette courbe pour déterminer le volume V_A^E d'acide versé à l'équivalence ?

d) En déduire la concentration inconnue C_B ?

2) On veut préparer une solution contenant $m = 0,12 \text{ g}$ de chlorure de sodium à partir des deux solutions S_A et S_B . Calculer le volume de chacune d'elle à utiliser ? Quelle sera la concentration de cette solution en chlorure de sodium ?

Réponses partielles: 1) c) $V_A^E = 15 \text{ cm}^3$; d) $C_B = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;

2) a) $V_A = 205 \text{ cm}^3$; $V_B \approx 137 \text{ cm}^3$; b) $C \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice (17): On dispose de deux solutions aqueuses, l'une S_1 d'hydroxyde de potassium de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; l'autre S_2 d'acide nitrique de concentration $C_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

1) Quelle masse d'hydroxyde de potassium faut-il dissoudre pour préparer 500 cm^3 de solution S_1 ?

2) Quel volume de solution S faut-il ajouter à $V_2 = 15 \text{ cm}^3$ de la solution S_2 pour obtenir l'équivalence ?

3) On mélange $V_1 = 12 \text{ cm}^3$ de S_1 et $V_2 = 8 \text{ cm}^3$ de S_2 . Quel sera le pH du mélange ?

4) Même question avec $V_1 = 25 \text{ cm}^3$ et $V_2 = 8 \text{ cm}^3$.

Exercice (18) : On veut préparer $V_1 = 250 \text{ cm}^3$ d'une solution S_1 d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ à partir d'une solution commerciale molaire de concentration $C_0 = 1,00 \text{ mol/l}$.

1) a) Quel volume V_0 de solution commerciale faut-il prélever ?

b) quel sera le pH de S_1 ?

2) Pour contrôler la concentration de S_1 , on réalise le dosage de $V_1' = 20,0$ cr de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ en présence de bleu de bromothymol. Le virage au jaune est obtenu pour un volume d'acide versé $V_2 = 9,95 \text{ cm}^3$.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction prépondérante au cours du dosage
b) Quelle valeur déduit on de ce dosage pour C_1 ?
c) si l'on considère que le volume d'acide versé est déterminé à $0,005 \text{ cm}^3$ près donner les valeurs limites de C_1 ?

Exercice (19): On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

On en prélève un volume V_a égal à $50,0 \text{ cm}^3$ dans lequel on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_b inconnue et on mesure le pH.

Soit V_b le volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté ; on obtient les résultats suivants :

	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	45,0	47,0	49,0
pH	2,0	2,1	2,2	2,4	2,6	2,9	3,05	3,15	3,3
	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0
pH	3,4	3,5	3,95	5,6	8,1	9,5	10,0	10,25	10,4
	59,0	60,0	62,0	65,0	70,0	80,0			
pH	10,55	10,65	10,8	10,95	11,1	11,25			

- 1) a) Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume V_b .
- b) A l'aide du graphique, déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 2) a) À partir du graphique, déterminer la concentration molaire C_b de la solution d'hydroxyde de sodium ?
b) Interpréter la valeur du pH à l'équivalence ?
- 3) Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques en présence dans la solution lorsque le volume prend la valeur $V_b = 30 \text{ cm}^3$.

Exercice (20): Une solution aqueuse S contient un mélange d'hydroxyde de sodium (concentration C_1 inconnue) et de chlorure de sodium (concentration C_2 également inconnue).

- On prélève 20 ml de S et on ajoute progressivement une solution titrée d'acide nitrique de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

L'équivalence acido-basique est atteinte pour un volume $V_a = 50 \text{ ml}$ d'acide.

La solution obtenue à l'équivalence est notée S' .

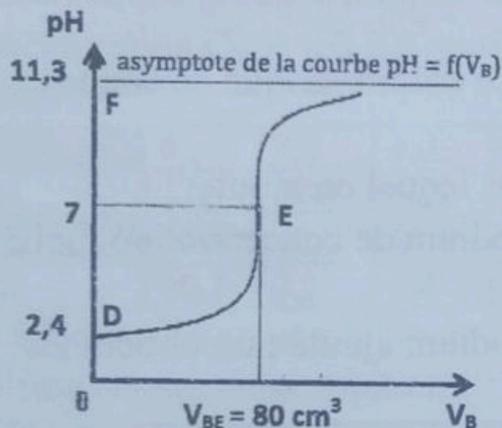
- On traite 50 ml de S' par une solution de nitrate d'argent utilisée en excès.

Il se forme un précipité blanc P. Ce dernier, filtré, lavé puis séché, a pour masse

$m = 287 \text{ mg.}$

- a)- Quelle est la valeur de la concentration C_1 , en mol.l^{-1} ?
 b)- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du précipité P.
 Quel est son nom ?
 c)- Quelle est, en mol.l^{-1} , la valeur de la concentration C_2 ?
 d)- Que vaut le pH de la solution S ?

Exercice (21) : Dans un bécher contenant une solution (S_A) d'acide chlorhydrique, de volume V_A et de concentration molaire C_A , on verse



progressivement un volume croissant V_B d'une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B . La courbe ci-contre donne la valeur du pH de la solution obtenue en fonction du volume V_B de soude versée.

1° De l'étude de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, en déduire C_A , C_B et V_A .

2° a) Quel est le volume V de la solution obtenue à l'équivalence ?

- b) Quelles sont les espèces chimiques, en plus de l'eau, contenues dans le bécher lorsque le point d'équivalence est atteint ? Calculer la concentration molaire volumique de chacune d'elles.
 c) Quelle est la nature du résidu solide que l'on obtient en évaporant l'eau de la solution correspondant au point d'équivalent ? Calculer la masse de ce résidu déshydraté.

Réponses partielles : 1) $C_A = 10^{-\text{pH}_D}$; $C_B = 10^{-14+\text{pH}_F}$; $V_A = \frac{C_B V_{BE}}{C_A}$

2) a) $V = 120 \text{ cm}^3$; Inventaire : H_3O^+ , OH^- , Cl^- et Na^+ .

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; c) $m = 9,3 \text{ mg.}$

Chapitre(I): Acides et bases en solution aqueuse - pH.

I-4/-
Couples acides/bases.

*Mon Bac !
J'ai besoin de l'essentiel pour réussir.*



J.N. Bronsted (1849 – 1947) Chimiste Danois.
Il a établi en 1923 la théorie des acides et de bases.
L'importance de cette théorie provient du fait qu'elle
s'applique à de nombreux solvants et pas seulement au cas de l'eau.

I-4/- : Couples acides-bases.**Durée:** (12H)**Objectifs :** A l'issue de ce cours, les élèves doivent être capables de :

- donner la définition d'un acide et d'une base selon Bronsted et d'un couple acide-base.
- Définir la constante d'acidité d'un couple acide-base.
- Classer les couples acides-bases à partir de leur constante d'acidité et établir une relation d'ordre entre les acides d'une part, et les bases d'autre part.
- Etablir une relation entre le pH et les concentrations en acide et base conjugués

Documentation :

- Commentaire du programme guinéen par : INRAP et PSE ;
- Collection Eurin-gié Terminale;
- Collection Tomasino Terminale;
- Savoir et savoir-faire ;
- Et autres.

Déroulement :

- Définition de Bronsted d'un acide et d'une base
- Constante d'acidité d'un couple acide-base.
- Classification des couples acides-bases.

Sommaire :**Généralisation.****I-4-1 : Acides faibles.**

- a) Définition.
- b) Retenons.
- c) Constante d'acidité (K_A).
- d) Expression du pH : relation d'Henderson.
- e) Comparaison de la force des acides faibles.
- f) Dilution des acides faibles.
- g) Notion de couples acide-base : définition ; exemple.

I-4-2 : Bases faibles.

- a) Définition.
- b) Retenons.
- c) Expression du pH : relation d'Henderson.
- d) Comparaison de la force des bases faibles.
- e) Dilution des bases faibles.

*** Exemples d'étude :**

- A/- Etude d'un acide faible : solution aqueuse d'acide éthanoïque.
- B/- Etude d'une base faible : solution aqueuse d'ammoniac.

- C/- Étude d'une solution aqueuse d'acétate de sodium (CH_3COONa).
 D/- Étude d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (NH_4Cl).
 • Zones de prédominance des formes acides et bases d'un couple acide-base.

- I-4-3 : Les indicateurs colorés :
- Définition.
 - Protolyse d'un indicateur coloré.
 - Constante d'acidité.
 - Expression de pH.
 - Le domaine de virage.
 - Importance des indicateurs colorés.

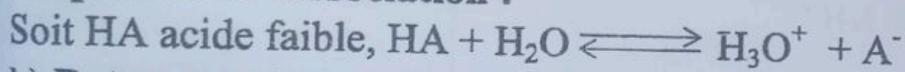
Généralisation.

I-4-1 : Acides faibles

Essentiels du cours

a) **Définition** : ce sont des substances chimiques qui en solution aqueuse libèrent les ions hydronium (H_3O^+) par une réaction partielle (limitée, réversible, incomplète).

• **Equation de dissociation** :



b) **Retenons** : * Un acide est faible si :

-Son acidité réelle est supérieure à son acidité potentielle : $C_A > [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- le rapport entre la quantité de molécules d'acide dissociées (qui a réagi avec l'eau) et la quantité de molécules d'acide introduites est faible et de l'ordre de quelques pour cent.

Soit r ce rapport : $r = \frac{\text{nombre de molécules d'acide dissociées}}{\text{nombre de molécules d'acide initiales}}$

$$r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ou} \quad r = \frac{[\text{A}^-]}{C_A}$$

* Tous les acides organiques sont faibles en solution aqueuse. Leur formule générale est R-COOH

Exemples :

HCOOH (acide méthanoïque ou acide formique)

CH_3COOH (acide éthanoïque ou acide acétique)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (acide benzoïque)

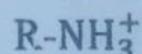
• Pour un acide faible
 $\text{pH}_{\text{donné}} > -\log C_A$

* Certains acides minéraux sont faibles en solution aqueuse.

Exemples : H_2S (acide sulfhydrique) ;
 HF (acide fluorhydrique)
 HCN (acide cyanhydrique)
 H_3PO_4 (acide phosphorique) ; H_2CO_3 ;

* Tous les cations des amines sont des acides faibles en solution aqueuse.

-Cations des amines primaires de formule générale :



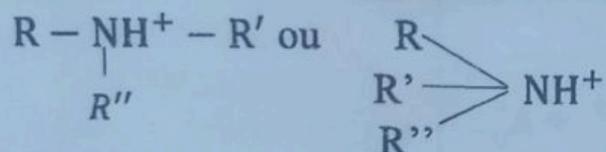
Exemples : $\text{H}-\text{NH}_3^+$ ou NH_4^+ (ion ammonium) ;
 $\text{CH}_3-\text{NH}_3^+$ (ion méthylammonium) ;
 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_3^+$ (ion éthylammonium) ; etc...

-Cations des amines secondaires de formule générale : $\text{R}-\text{NH}_2^+-\text{R}$

Exemples :

$\text{CH}_3-\text{NH}_2^+-\text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ (ion diméthylammonium) ;
 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2^+-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ (ion diéthylammonium) ;

-Cations des amines tertiaires de formule générale :



Exemples : CH_3
 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ou CH_3
 CH_3 NH^+ (ion triméthylammonium)

c) Constante d'acidité (K_A)

Soit la réaction : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

En appliquant la loi d'action de masse, Il vient :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \times [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_c \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

or $K_c \times [\text{H}_2\text{O}] = K_A$

$$\text{D'où : } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A \text{ ou } K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

d) Expression du pH : (Relation d' Henderson)

Soit la réaction : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

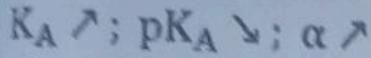
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_A \times [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \Leftrightarrow$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_A - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

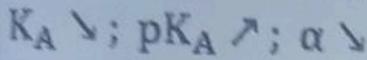
$$D'où : pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

e) Comparaison de la force des acides faibles

- Un acide faible est d'autant plus fort que si :

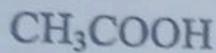


- Un acide faible est d'autant plus faible que si :



- Un acide faible est d'autant plus fort que si son squelette carboné est court.

Exemples: HCOOH : est l'acide faible le plus fort entre ces (3) acides.

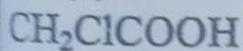


C₆H₅COOH : est l'acide faible le plus faible entre ces (3) acides.

- La substitution de l'hydrogène au sein d'un acide faible par un halogène (Cl, Br, F, I,) rend la molécule plus acide.

Exemples :

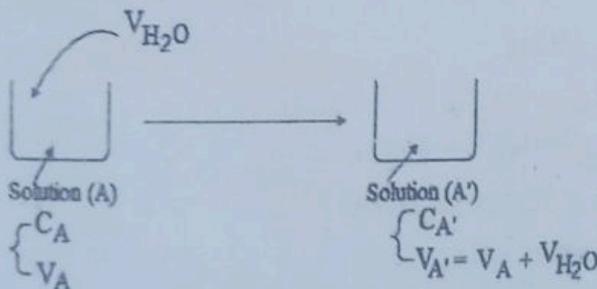
CH₃COOH : est l'acide faible le plus faible entre ces (3) acides.



CHCl₂COOH : est l'acide faible le plus fort entre ces (3) acides.

- Deux acides faibles de même concentration, le plus fort est celui qui a le plus petit pH.

f) Dilution des acides faibles



Principe de dilution :

$$n_A = n_{A'} \Leftrightarrow C_A V_A = C_{A'} V_{A'}$$

$$C_A V_A = C_{A'} (V_A + V_{H_2O})$$

NB :

Conservations de la matière

Solution (A) :

$$C_A = [HA] + [A^-]$$

Solution (A') :

$$C_{A'} = [HA]' + [A^-]'$$

• Notion du couple acide-base

-Définition: un couple acide/base est un ensemble formé par l'acide et sa base. Il est noté A/B (A est la forme acide et B la forme basique).

Exemples: - cas de l'eau (H_2O)



correspond au couple H_3O^+/H_2O .

Acide/base



correspond au couple H_2O/OH^- .

Acide/base

✓ Couples acides/bases dont l'acide est fort :

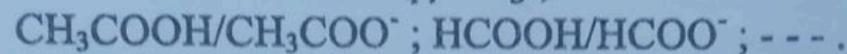


✓ Couples acides/bases dont la base est forte :



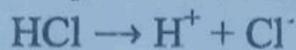
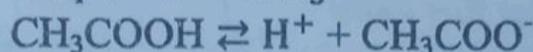
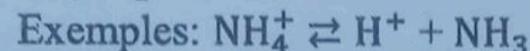
✓ Couples acides /bases dont l'acide et la base

sont faibles : NH_4^+/NH_3 ;

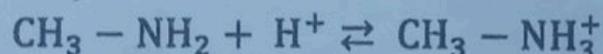
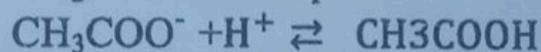
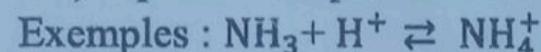


• Définition de Bronsted d'un acide et une base.

- Un acide: est une entité chimique (molécule ou ion) capable de céder au moins un proton (H^+).



- Une base: est une entité chimique (molécule ou ion) capable de capter au moins proton (H^+).



On peut écrire symboliquement : $Acide_{(2)} \rightleftharpoons^{(1)} H^+ + Base$

Dans le sens 1, l'acide cède le proton ; dans le sens 2, la base le capte. L'acide et la base sont dits conjugués.

La réaction Acide-base:

La réaction entre un acide et une base de Bronsted correspond à un transfert d'ions H^+ (proton) de l'acide vers la base.

• Valeurs des pK_A et K_A des couples acides-bases les plus courants.
Les couples sont classés par valeur croissante du pK_A ; donc par valeurs décroissantes du K_A .

pK_A	Couples acides/bases	Noms	K_A
2,1	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	Acide orthophosphorique/ion dihydrogéo-orthophosphate	$8,0 \cdot 10^{-3}$
2,9	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$	Ac.monochloroéthanoïque/ ion monochloroéthanoate	$1,3 \cdot 10^{-3}$
3,2	HF/F^-	Acide fluorhydrique/ion fluorure	$6,8 \cdot 10^{-4}$
3,3	HNO_2/NO_2^-	Acide nitreux/ion nitrite	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	$HCOOH/HCOO^-$	Acide méthanoïque/ion méthanoate	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	Acide benzoïque/ion benzoate	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	CH_3COOH/CH_3COO^-	Acide éthanoïque/ion éthanoate	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-$	Acide propanoïque/ion propanoate	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	H_2S/HS^-	Sulfure d'hydrogène/ion hydrogéo-sulfure	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	Ion dihydrogéo-orthophosphate/ion monohydrogénophosphate	$6,3 \cdot 10^{-8}$
	HCN/CN^-	Acide cyanhydrique/ion cyanure	$4,0 \cdot 10^{-10}$
	NH_4^+/NH_3	Ion ammonium/ammoniac	$5,6 \cdot 10^{-10}$
	$C_2H_5 - NH_3^+/C_2H_5 - NH_2$	Ion éthylammonium/ éthylamine	$2,3 \cdot 10^{-11}$
	$CH_3 - NH_3^+/CH_3 - NH_2$	Ion méthylammonium/ méthylamine	$2,3 \cdot 10^{-11}$
	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	Ion hydrogéo-orthophosphate/ion phosphate	$4,0 \cdot 10^{-13}$
	HS^-/S^{2-}	Ion hydrogénosulfure/ion sulfure	$1,0 \cdot 10^{-14}$

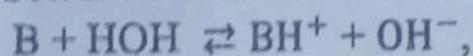
1-4-2 Bases faibles

Essentiels du cours

a) **Définition** : Ce sont des substances chimiques qui en solution aqueuse libèrent des ions OH^- par une réaction partielle (limitée, réversible, incomplète).

Equation de la réaction en solution aqueuse :

Soit B : ← une base faible.



Exemples : NH_3 , CH_3COO^- , F^- , PO_4^{3-} , ...

b) **Retenons** : * Une base est faible si :

- sa basicité réelle est différente de sa basicité potentielle : $C_B > [\text{OH}^-]$.

- le rapport entre la quantité de molécules de base dissociées (qui a réagi avec l'eau) et la quantité de molécules de base introduites est faible et de l'ordre de quelques pour cent.

Soit r ce rapport : $r = \frac{\text{nombre de molécules de base dissociées}}{\text{nombre de molécules de base initiales}}$

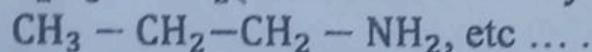
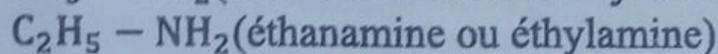
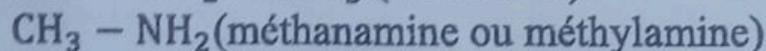
$$r = \frac{[\text{OH}^-]}{C_B} = \frac{[\text{BH}^+]}{C_B}$$

* Toutes les amines sont des bases faibles dans l'eau.

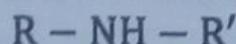
Il existe trois (3) classes d'amines : amines primaires, secondaires et amines tertiaires.

- Amines primaires de formule générale $\text{R} - \text{NH}_2$:

Exemples : $\text{N} - \text{NH}_2$ ou NH_3 (ammoniac)



- Amines secondaires de formule générale :



Exemples : $(\text{CH}_3)_2 - \text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, ...

- Amines tertiaires de formule générale : $\text{R} - \underset{\text{R}''}{\text{N}} - \text{R}'$

Exemples : $(\text{CH}_3)_3 - \text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, ...

* pour une base faible

$$\text{pH}_{\text{donné}} < 14 + \log C_B$$

* Les anions des acides organiques sont des bases faibles dans l'eau. De formule générale : $R - COO^-$

Exemples : $HCOO^-$ (ion méthanoate ou ion formiate)

CH_3COO^- (Ion éthanoate ou ion acétate)

$C_6H_5COO^-$ (Ion benzoate) etc...

* Certains anions des acides minéraux sont des bases faibles dans l'eau.

Exemples : F^- , CN^- , S^{2-} , PO_4^{3-} ...

d) **Expression du pH** (Relation d'Henderson)

Soit la réaction : $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [B]}{[BH^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_A \cdot \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$D'où : pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

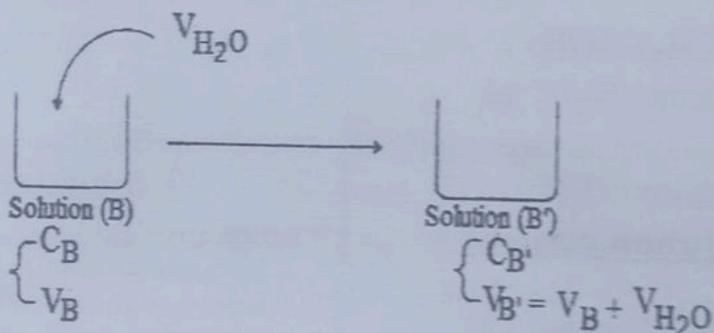
e) **Comparaison de la force des bases faibles**

- Une base faible est d'autant plus forte que si :

$\alpha \nearrow$; $K_A \searrow$; $pK_A \nearrow$.

- Deux bases faibles de même concentration, la plus forte est celle qui a le plus grand pH.

f) **Dilution des bases faibles**



Principe de dilution :

$$n_B = n_{B'} \Leftrightarrow C_B V_B = C_{B'} V_{B'}$$

$$C_B V_B = C_{B'} (V_B + V_{H_2O})$$

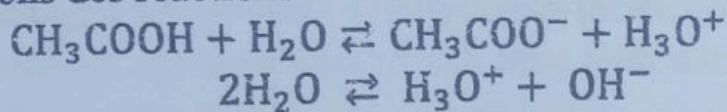
Conservations de la matière :

$$\text{Solution (B)} : C_B = [B] + [BH^+]$$

$$\text{Solution (B')} : C_{B'} = [B]' + [BH^+]'$$

II/-Exemples d'étudeA/- Etude d'un acide faible : solution aqueuse d'acide éthanoïque.

• Equations des réactions :



• Inventaire des espèces chimiques présentes dans cette solution : - des molécules : CH_3COOH ; H_2O

- des ions : H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^-

• Calculons leurs concentrations respectives :

- De la définition du pH, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$

- Produit ionique de l'eau à 25° C :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

La solution étant acide $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Ainsi, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$

-La conservation de la matière :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_A$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A - [\text{CH}_3\text{COO}^-] (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

Conclusion :

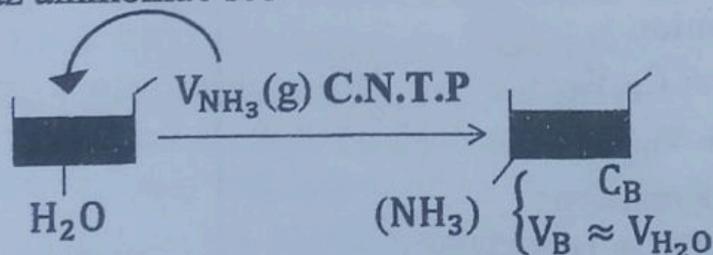
- l'espèce chimique majoritaire : CH_3COOH

- Les espèces chimiques minoritaires : H_3O^+ et CH_3COO^-

- L'espèce chimique ultra-minoritaire : OH^-

B/- Etude d'une base faible : solution aqueuse d'ammoniac (NH_3)

Préparation de la solution d'ammoniac (NH_3) à partir de gaz ammoniac sec



$$n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{V_{\text{NH}_3}(\text{g})}{V_M} = C_B \times V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{NH}_3}(\text{g}) = C_B \times V_{\text{H}_2\text{O}} \times V_M$$

$$PV_g = n_g RT \Rightarrow n_g = \frac{PV_g}{RT} \text{ . Les valeurs de } R \text{ voir page 7.}$$

Application (1):

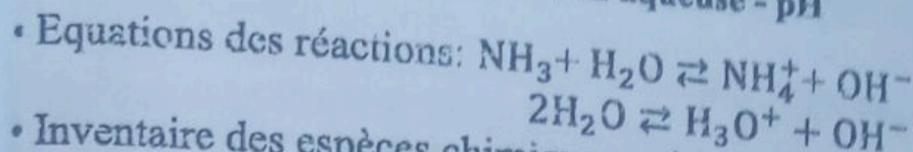
À 25°c, une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_2 = 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ a un pH égal à 3,4.

Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

Application(2):

À 25°c, une solution d'ammoniac de concentration $C_b = 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ a un pH égal à 10,6.

Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans cette solution.



• Inventaire des espèces chimiques présentes en solution :

- espèces moléculaires : NH_3 et H_2O
- espèces ioniques : H_3O^+ , OH^- et NH_4^+

• calcul des concentrations :

- De la définition du pH: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} (\text{mol.l}^{-1})$

- Produit ionique de l'eau: $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (\text{mol.l}^{-1})$

- L'électroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

La solution étant basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

Ainsi, $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] (\text{mol.l}^{-1})$

- La conservation de la matière :

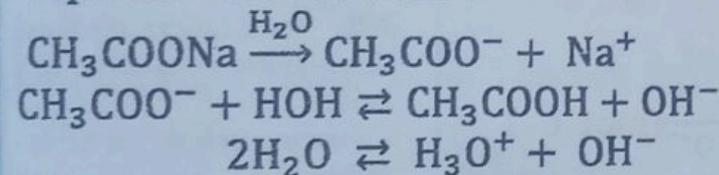
$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_B$; $[\text{NH}_3] = C_B - [\text{NH}_4^+] (\text{mol.l}^{-1})$

Conclusion :

- L'espèce chimique majoritaire : NH_3 ;
- Les espèces chimiques minoritaires : OH^- et NH_4^+
- L'espèce chimique ultra-minoritaire : H_3O^+

C/- Etude d'une solution aqueuse d'acétate de sodium (CH_3COONa)

• Equations des réactions :



• Inventaire des espèces chimiques présentes dans cette solution :

- des molécules : CH_3COOH ; H_2O
- des ions : H_3O^+ , OH^- , Na^+ , CH_3COO^-

• Calculons leurs concentrations respectives :

- De la définition du pH : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} (\text{mol.l}^{-1})$

- Produit ionique de l'eau: $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (\text{mol.l}^{-1})$

- L'ion Na^+ ne réagit pas avec l'eau : sa concentration est égale à celle de l'espèce introduite

$C_b : [\text{Na}^+] = C_b (\text{mol.l}^{-1})$.

- L'électroneutralité :

$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$

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

On peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$ et $[\text{OH}^-]$

Application (3):

A 25°C, une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} (\text{mol.l}^{-1})$ a un pH égal à 8,4.

Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

NB : - les solutions aqueuses d'éthanoate de sodium sont basiques.

- C'est une solution de base faible.

devant $[\text{Na}^+]$.

Il vient: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] (\text{mol.l}^{-1})$

- La conservation de la matière :

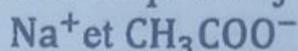
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_b$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_b - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

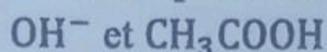
- De l'électroneutralité on a :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{OH}^-] (\text{mol.l}^{-1})$$

Conclusion : - Les espèces chimiques majoritaires :



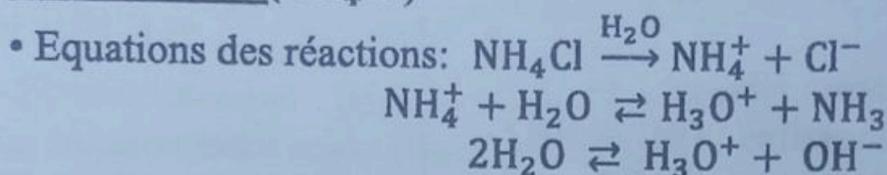
- Les espèces chimiques minoritaires:



- L'espèce chimique ultra-minoritaire : H_3O^+

D/-Etude de la solution aqueuse de chlorure

d'ammonium (NH_4Cl)



Recensement des espèces chimiques :

- des molécules : NH_3 et H_2O
- des ions : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- et NH_4^+

Calcul des concentrations :

Définition du pH : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} (\text{mol.l}^{-1})$

Produit ionique de l'eau : $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (\text{mol.l}^{-1})$

- L'ion Cl^- ne réagit pas avec l'eau ; sa concentration est donc égale à celle de l'espèce introduite: C_a . $[\text{Cl}^-] = C_a (\text{mol.l}^{-1})$

- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Cl}^-]$

On peut donc négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{Cl}^-]$.

Il vient $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = C_a (\text{mol.l}^{-1})$

- Conservation de la matière : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_a$
Ainsi, $[\text{NH}_3] = C_a - [\text{NH}_4^+]$

De l'électroneutralité on a : $[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol.l}^{-1})$

Conclusion :

- Les espèces chimiques majoritaires : NH_4^+ et Cl^- ;
- Les espèces chimiques minoritaires : H_3O^+ et NH_3 ;
- L'espèce chimique ultra-minoritaire : OH^- .

Application (4):

A 25°C , une solution de chlorure d'ammonium de concentration $C_a = 10^{-2} (\text{mol.l}^{-1})$ a un pH égal à 5,6.

Calculer la concentration de toutes les espèces présentes en solution.

NB: - les solutions aqueuses de chlorure de sodium sont acides.

- c'est une solution d'acide faible

• Zones de prédominance des formes acide et base d'un couple acide-base

Toute solution aqueuse contenant le couple acide faible/base faible A/B est le siège de l'équilibre : $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$, caractérisé par la constante d'acidité K_A , ou encore par la relation

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

Cette relation nous permet de définir trois domaines :

• **pH = pK_A :**

Si $pH = pK_A$ donc : $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$ soit $\frac{[B]}{[A]} = 1$

D'où $[B] = [A]$, alors aucune espèce ne prédomine. c'est une solution équimolaire en acide et en base conjuguée.

• **pH > pK_A :**

Si $pH > pK_A$ entraîne : $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$ soit $\frac{[B]}{[A]} > 1$,

d'où $[B] > [A]$ alors la forme basique B prédomine.

• **pH < pK_A :**

Si $pH < pK_A$ alors $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$ soit $\frac{[B]}{[A]} < 1$, d'où

$[B] < [A]$: l'acide A est l'espèce prédominante.

En résumé:

- Si **pH < pK_A**, l'acide A est l'espèce prédominante.
- Si **pH = pK_A**, l'acide et la base conjuguée ont même concentration.
- Si **pH > pK_A**, la forme basique est prédominante.

• Les indicateurs colorés

Définition: Ce sont des substances organiques dont la couleur change avec le pH du milieu où elles sont classées.

Autrement : un indicateur coloré constitue un couple acide-base dont l'acide et la base conjuguée sont de couleurs différentes.

Autrement dit : les indicateurs colorés sont des acides ou des bases faibles dont les formes acides et bases conjuguées ont des teintes différentes.

- Les principaux indicateurs colorés utilisés au lycée

	Teinte acide	Zone de virage (teinte sensible)	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 orangé 4,4	Jaune
Rouge de méthyl	Rouge	4,2 orangé 6,2	Jaune
Bleu de Bromothymol	Jaune	6,0 vert 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 rose claire 10	Rose

- Protolyse d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré en solution dans l'eau est un acide faible caractérisé par le couple HIn/In^- .

HIn : est la forme acide ; In^- est la forme basique.

Les deux formes n'ont pas la même couleur.

L'équation de la réaction s'écrit :



- Constante d'acidité (K_A)

En appliquant la loi d'action de masse, il vient :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \text{ de cette relation trois (3) cas se}$$

posent :

1^{er} Cas: Si $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$: la forme acide prédomine sur la forme basique, la couleur qui apparait à nos yeux est celle de la forme acide (teinte acide). $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_A$; $\text{pH} \ll \text{p}K_A$.

2^{ème} Cas: Si $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$: aucune espèce ne prédomine, la couleur qui apparait à nos yeux est la superposition des deux couleurs (couleur intermédiaire) : teinte sensible. $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A$; $\text{pH} = \text{p}K_A$.

3^{ème} cas : Si $[\text{In}^-] \gg [\text{HIn}]$: la forme basique prédomine sur la forme acide, la couleur qui apparait à nos yeux est celle de la forme basique (teinte basique). $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_A$; $\text{pH} \gg \text{p}K_A$.

- Expression du pH

Soit la réaction: $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$

Constante d'acidité : $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$, de cette

relation on a :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A} = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \text{ ou } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

• Au début du virage : $\rightarrow [\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq R \quad (R=10 \rightarrow \text{nette visibilité de l'œil})$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \text{ or } \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A}; \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A} \geq 10 \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10K_A \Leftrightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \leq -\log K_A + 1$$

D'où: **pH ≤ pK_A + 1**: l'indicateur a sa teinte acide.

• A la fin du virage: $\rightarrow [\text{In}^-] \gg [\text{HIn}]$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq R \quad (R = 10 \text{ nette visibilité de l'œil})$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10 \text{ or } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}; \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10 \Rightarrow$$

$$\frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \geq 10 \Rightarrow K_A \geq 10 \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{ainsi } -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \geq -\log K_A + \log 10$$

D'où: **pH ≥ pK_A - 1**: L'indicateur a sa teinte basique.

- Le domaine de virage (ou zone de virage) de l'indicateur coloré:

C'est l'intervalle de pH dans lequel l'indicateur change de coloration. Elle (il) permet au cours d'un dosage acido-basique de repérer le point d'équivalence. On parle de teinte sensible de l'indicateur coloré.

$$pK_A - 1 \leq \text{pH} \leq pK_A + 1 \text{ ou } \text{pH} \in [pK_A - 1; pK_A + 1]$$

$$\text{En général: } \text{pH} \in [pK_A - \log R; pK_A + \log R]$$

- Importance des indicateurs colorés

Ils permettent de :

- déterminer le pH des solutions de façon approximative,
- définir le point d'équivalence lors d'un dosage acido-basique,
- situer le pH au voisinage du point d'équivalence.

NB :- La couleur d'un indicateur coloré dépend de la nature de sa forme prédominante, donc du pH.
 - Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalence.

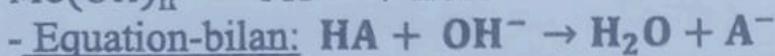
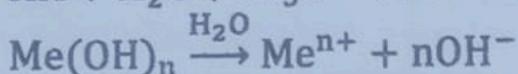
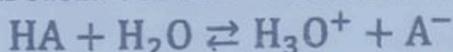
• Suite et fin de I-3/- : Dosage acido-basiques (page 87)

3-3/- Dosage d'un acide faible par une base forte

Essentiels du cours

- Réactions de dissociation

Soient : HA ← acide faible ; Me(OH)_n ← base forte



- Inventaire des espèces chimiques présentes en solution: Ions : H₃O⁺, OH⁻, Meⁿ⁺

Molécules : HA et H₂O

- Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution:

- Définition du pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$

- Produit ionique de l'eau : $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$

- Meⁿ⁺ est un ion passif provenant d'une espèce forte (la base):

$$[Me^{n+}] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Electroneutralité: $[H_3O^+] + [Me^{n+}] = [OH^-] + [A^-]$

Remarque: $\begin{cases} [H_3O^+] \gg [OH^-] \\ [H_3O^+] \ll [Me^{n+}] \end{cases}$

il vient : $[A^-] \approx [Me^{n+}] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$

- Conservation de la matière : $[HA] + [A^-] = \frac{n_A}{V_T}$

$$[HA] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} - [A^-] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Expression du pH

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

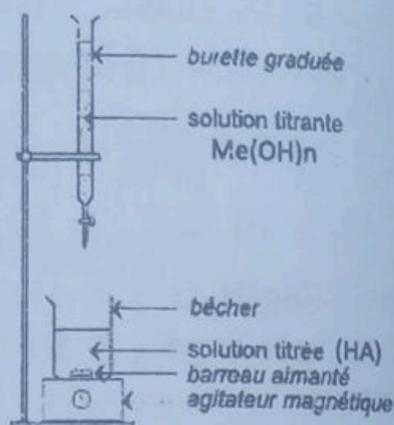
$$pH = pK_A + \log \frac{n_B}{n_A - n_B}; \quad pH = pK_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}$$

- Aspect tampon (à la demi-équivalence) :

$$[HA] = [A^-]; \quad pH = pK_A;$$

$$n_B = \frac{1}{2} n_A \text{ ou } 2n_B = n_A$$

Schéma dispositif expérimental.



• Equation-bilan

$HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$
acide1 base2 acide2 base1
la constante de la réaction est :

$$K_R = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{K_{A_1}}{K_e}$$

$$K_R = 10^{14 - pK_A}$$

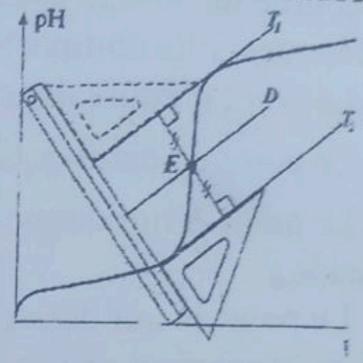
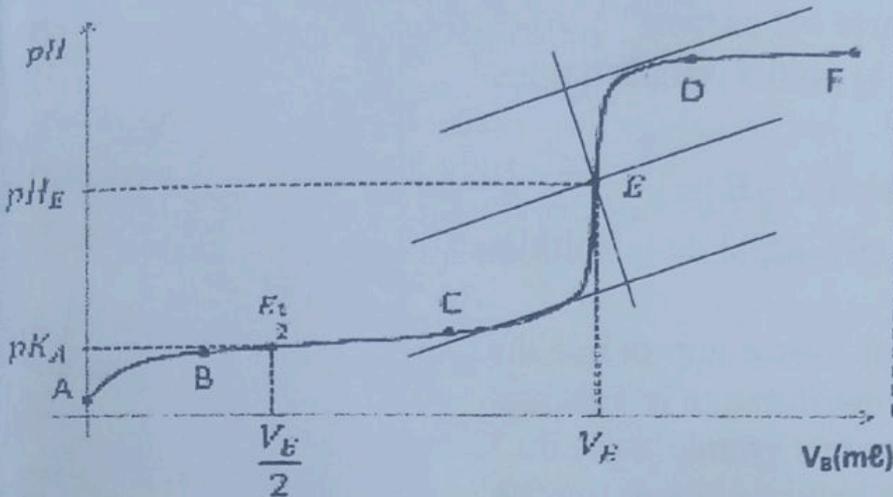
Cette réaction peut être supposée totale si $K_R \geq 10^4$
c'est-à-dire $p_{A/B}^{K_A} < 10$.

- Considérer : n = 1
- n : valence du métal.
- [OH⁻] est négligeable devant [H₃O⁺] et cette dernière négligeable devant [Meⁿ⁺].

- A l'équivalence : $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$
 La solution obtenue est basique ($P^H_E > 7$ à $25^\circ C$)

• Courbe de variation du pH en fonction du volume de la base versé dans le bécher : $P^H = f(V_B)$

V_B (ml)	0	V_1	V_2	-	-
pH	P^H_A	P^H_1	P^H_2	-	-



• Principales caractéristiques du graphe $P^H = f(V_B)$

La courbe présente quatre (4) parties distinctes :

- Première partie AB : Le pH croît de manière notable lorsqu'on commence à additionner la base forte.

- Deuxième partie BC : Le pH croît lentement de manière presque linéaire.

- Troisième partie CD : Il se produit une variation importante du pH (pH varie considérablement) alors que le volume V_B varie faiblement.

- Quatrième partie DF : Le pH varie de nouveau lentement de manière presque linéaire.

• **Nous remarquons que la courbe change deux fois de concavité : elle présente donc deux points d'inflexion :**

- Point d'équivalence
- Point de demi-équivalence.

• **Protocole**

On prélève un volume V_A de la solution d'acide à doser qu'on place dans un bécher. On introduit dans la solution sonde d'un pH-mètre.

La solution de base forte de concentration molaire

connue C_B est placée dans une burette graduée. On laisse couler la solution de base forte dans la solution acide et on mesure le pH après chaque ajout. On dresse le tableau des valeurs donnant le pH du milieu réactionnel en fonction du volume de base V_B versé.

On trace la courbe du $\text{pH} = f(V_B)$.

• Allure de la courbe

La courbe de dosage comporte (4) parties différentes. Elle comporte (4) points remarquables :

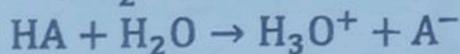
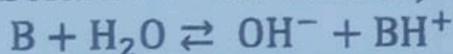
- Le point d'équivalence **E** ;
- Le point de demi-équivalence $\frac{1}{2} \text{E}$;
- Le point **A** qui donne le pH initial de la solution d'acide ;
- Le point **K** qui donne une valeur approchée du pH de la solution de base forte (lorsque le volume de base forte ajoutée devient très grand, le pH du milieu réactionnel tend vers celui de la solution de base forte : la courbe de dosage admet une asymptote horizontale dont l'ordonnée correspond au pH de la solution de base forte).

3-4/-Dosage d'une base faible par un acide fort

Essentiels du cours

• Réaction de dissociation

Soient: $B \leftarrow$ base faible ; $HA \leftarrow$ acide fort



• Equation-bilan : $B + H_3O^+ \rightarrow H_2O + BH^+$

• Inventaire des espèces chimiques présentes en solution

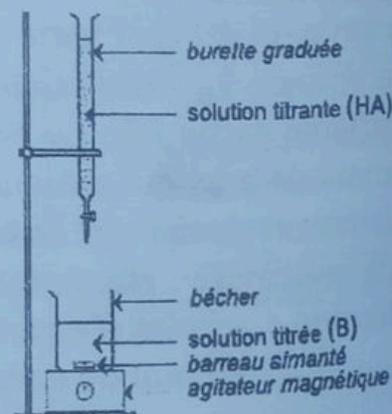
- Moléculaires : B et H_2O
- Ions : H_3O^+ , OH^- , A^- , BH^+

• Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution :

- Définition du pH : $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

- Produit ionique de l'eau: $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Schéma dispositif expérimental.



- A⁻ est un ion passif provenant d'une espèce forte (l'acide). $[A^-] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$ (mol.l⁻¹)

- Électroneutralité : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$

Remarque : $\begin{cases} [OH^-] \gg [H_3O^+] \\ [OH^-] \ll [A^-] \end{cases}$

Ainsi, $[BH^+] \approx [A^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$ (mol.l⁻¹)

- Conservation de la matière : $[B] + [BH^+] = \frac{n_B}{V_T}$

$$[B] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - [BH^+] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

• Exprimons le pH

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A^-]}; \quad pH = pK_A + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A}$$

- Aspect tampon (à la demi-équivalence):

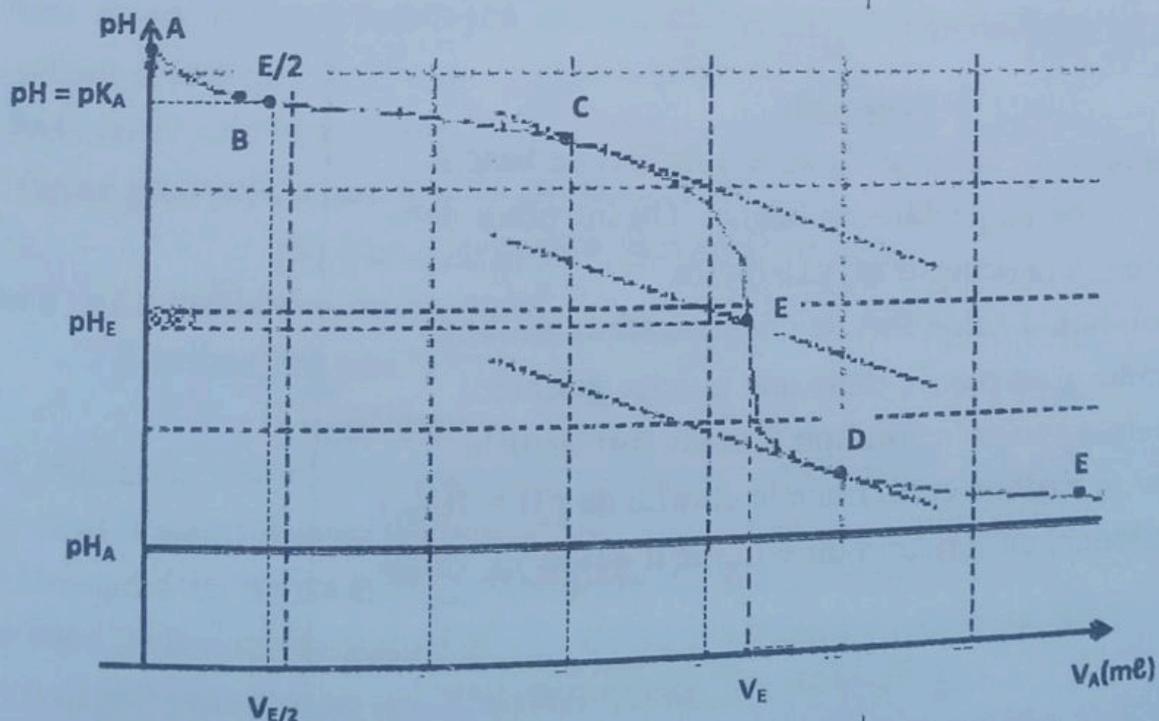
$$[B] = [BH^+]; \quad pH = pK_A; \quad n_A = \frac{1}{2} n_B \text{ ou } 2n_A = n_B$$

- A l'équivalence : $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_{A_E} = C_B V_B$

La solution obtenue est acide ($pE^H < 7$ à 25°C)

• Courbe de variation du pH en fonction du volume de l'acide versé dans le bécher: $P^H = f(V_A)$

V _A (ml)	0	V ₁	V ₂	-	-
pH	p _B ^H	p ₁ ^H	p ₂ ^H	-	-



• Caractéristiques de la courbe tracée

La courbe $\text{pH} = f(V_A)$ comporte quatre (4) parties différentes :

Première partie AB: le pH décroît de manière notable lorsqu'on commence à additionner l'acide.

Deuxième partie BC: le pH décroît lentement de manière presque linéaire.

Troisième partie CD: il se produit une variation importante de pH (le pH varie considérablement) alors que le volume V_A varie faiblement.

Quatrième partie DE: le pH décroît de nouveau lentement de manière presque linéaire.

Nous remarquons que la courbe change deux fois de concavité : elle présente donc deux points d'inflexion.

- Le point d'équivalence (E) : de la courbe tel que $n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ introduit à l'équivalence} = n_0(\text{B})_E$ a pour coordonnées $(V_{AE}; P_E^H)$

- Au point de demi-équivalence ($\frac{1}{2}E$) : le volume d'acide versé est égal à la moitié du volume d'acide versé à l'équivalence : $V_{A(\frac{1}{2}E)} = \frac{V_{AE}}{2}$

• Protocole

On prélève un volume V_B de la solution de base à doser qu'on place dans un bécher. On introduit dans la solution la sonde d'un pH-mètre.

La solution d'acide fort de concentration molaire connue C_A est placée dans une burette graduée.

On laisse couler la solution d'acide fort dans la solution basique et on trace la courbe de $\text{pH} = f(V_A)$. réactionnel en fonction du volume d'acide V_A versé.



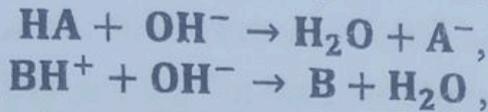
En résumé



(1)-Equations -- bilans

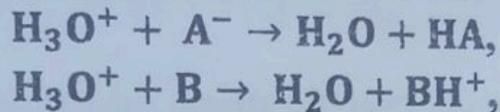
• La réaction entre une solution d'**acide fort** et une solution de **base forte** se traduit par l'**équation-bilan** : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

• La réaction entre une solution d'**acide faible** et une solution de **base forte** se traduit par l'une des deux équations-bilans :



suivant la nature de l'acide faible.

• La réaction entre une solution d'**acide fort** et une solution de **base faible** se traduit par l'une des équations-bilans :



suivant la nature de la base faible.

(2)-Principe d'un dosage

Doser une solution, c'est déterminer la concentration de cette solution. Le dosage est d'autant meilleur que l'équivalence est déterminée avec plus de précision.

- pour doser un acide fort, on utilise une base forte, et inversement.
- Pour doser un acide faible HA, on utilise une base forte : le dosage est d'autant précis que le P^{K_A} du couple HA/A⁻ est faible.
- Pour doser une base faible B, on utilise un acide fort : le dosage est d'autant plus précis que le P^{K_A} du couple BH⁺/B est élevé.

(3)-Détermination de l'équivalence

On a : - La méthode des tangentes

- L'utilisation des indicateurs colorés.

(4)-Utilisation des indicateurs colorés

Un indicateur coloré convient pour un dosage si sa zone de virage contient le point d'équivalence.

a) Dosage d'un **acide fort** par une **base forte** et inversement.

Le Bleu de bromothymol (B.B.T) est l'indicateur coloré le plus approprié (privilegié) pour ce dosage. On peut également utiliser la phénolphtaléine(P.P) ou l'hélianthine (H).

b) Dosage d'un **acide faible** par une **base forte**. La phénophtaléine est l'indicateur coloré privilégié. On peut également utiliser le Bleu de bromothymol (B.B.T), mais pas l'hélianthine (H).

c) Dosage d'une **base faible** par un **acide fort** : Le rouge de méthyl (R.M) est l'indicateur coloré privilégié. On peut utiliser la phénolphtaléine ou le bleu de bromothymol.

(5)-pH au point d'équivalence

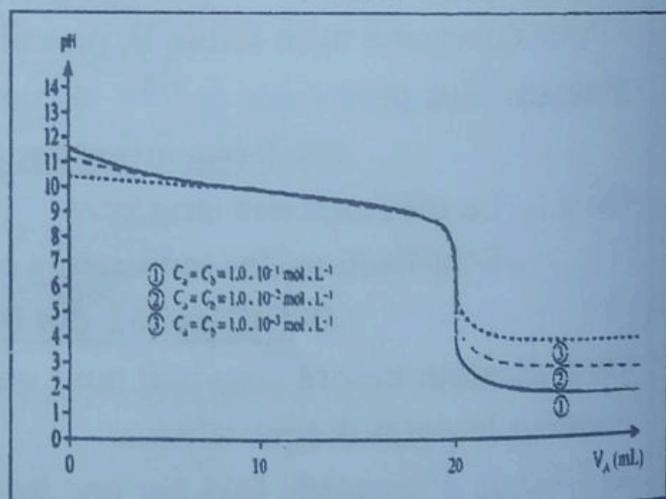
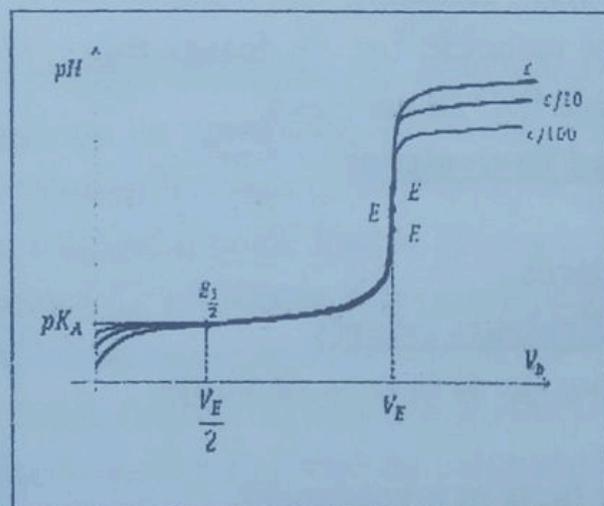
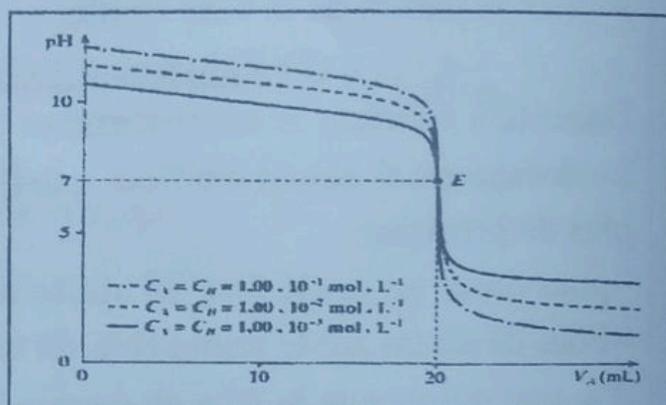
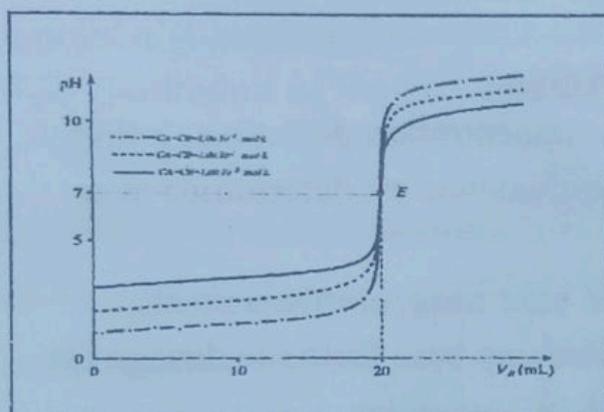
Lors du dosage

- d'un acide fort par une base forte et inversement : la solution obtenue à l'équivalence est neutre : son pH est égal à 7 à 25°C. ($P_E^H = 7$ à 25°C)

- d'un acide faible par une base forte : le pH au point d'équivalence est supérieur à 7 à 25°C. ($P_E^H > 7$ à 25°C)

- d'une base faible par un acide fort : le pH à l'équivalence est inférieur à 7 à 25°C. ($P_E^H < 7$ à 25°C)

(6)-Influence de la dilution (ou des concentrations) sur l'allure de la courbe



Conclusion :

La dilution diminue la pente de la courbe $pH = f(V)$ et le saut du pH.

Chapitre(I): Acides et bases en solution aqueuse -- pH.

I-5/-

Réactions acido-basiques.

Mon Bac !

J'ai besoin de l'essentiel pour réussir.



Svante, August Arrhénius (1859-1927) Chimiste Suédois, qui a contribué à poser les bases de la chimie moderne. Prix Nobel de chimie en 1903. La première théorie des acides et des bases, élaborée entre 1880 et 1890, est due à Svante Arrhénius.

I-5/- Réactions acido-basiques.**Durée:** 10 heures**Objectifs:** A l'issue de ce cours, les élèves doivent être capables de :

- Définir une réaction acido-basique.
- Montrer le caractère total de la réaction d'un acide fort avec une base forte.

Documentation

Commentaire du programme guinéen, Collection eurin-gié ;
Collection Tomasino ; collection kandia (terminales S) et autres.

Déroulement

- A – Mélange d'un acide fort avec une base forte (voir page 92).
- B – Mélange d'une base forte avec un acide fort (voir page 95).
- C – Mélange d'une base forte avec un acide faible (voir page 132).
- D – Mélange d'un acide fort avec une base faible (voir page 134).
- E – Mélange d'un acide faible avec son sel (base conjuguée).
- F – Mélange d'une base faible avec son sel (acide conjugué).

Sommaire

- E – Mélange d'un acide faible avec son sel (base conjuguée).**
 - Réaction de dissociation.
 - Détermination de la concentration des espèces chimiques
- F – mélange d'une base faible avec son sel (acide conjugué).**
 - Réaction de dissociation.
 - Détermination de la concentration des espèces chimiques.

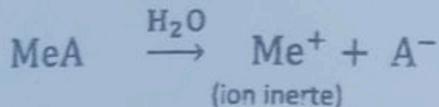
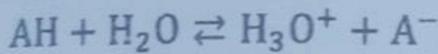
Essentiels du cours

E-Mélange d'un acide faible avec son sel (base conjuguée).

Soient : HA ← acide faible

MeA ← son sel (base conjuguée)

• Réactions de dissociation :



• Bilan des espèces chimiques :

- molécules : AH et H₂O

- ions : H₃O⁺, OH⁻, Me⁺ et A⁻

• Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes dans la solution :

- définition du pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$

- Produit ionique de l'eau à 25°C :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

Me⁺ est un ion passif provenant d'un sel qui se dissocie totalement, puisqu'il se trouve en mélange

$$\text{alors : } [Me^+] = \frac{n_{sel}}{V_T} = \frac{C_s V_s}{V_A + V_s} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Electroneutralité :

$$[H_3O^+] + [Me^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$\text{Remarque : } \begin{cases} [H_3O^+] \gg [OH^-] \\ [H_3O^+] \ll [Me^+] \end{cases}$$

$$\text{Ainsi, } [A^-] \approx [Me^+] = \frac{C_s V_s}{V_A + V_s} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Conservation de la matière :

$$[HA] + [A^-] = \frac{n_A}{V_T} + \frac{n_S}{V_T}$$

$$\text{Ainsi, } [HA] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_s} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

• Expression du pH :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} ; pH = pK_A + \log \frac{C_s V_s}{C_A V_A}$$

- Aspect tampon: $pH = pK_A$; $n_A = n_B$; $[HA] = [A^-]$.

MeA : C'est un sel à caractère basique, une base faible.

*Exemples de mélange faible avec son sel

- HCOOH + HCOONa
- CH₃COOH + CH₃COO⁻
- C₆H₅COOH + C₆H₅CO⁻

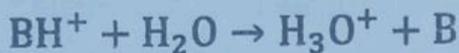
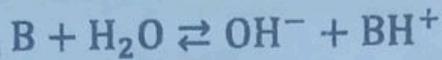
Na peut être remplacé par

F-Mélange d'une base faible avec son sel (acide conjugué).

Soient : B ← base faible ;

BHA ← son sel (acide conjugué)

• Réactions de dissociation:

• Bilan des espèces chimiques :- ions : H_3O^+ , OH^- , A^- , BH^+ - Molécules : B et H_2O • Détermination de la concentration des espèces chimiques présentes dans le mélange :- Définition du pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH} (\text{mol.l}^{-1})$

- Produit ionique de l'eau à 25°C :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} (\text{mol.l}^{-1})$$

- A^- est un ion passif se trouvant dans un mélange, provenant d'un sel qui se dissocie totalement, alors :

$$[A^-] = \frac{n_{sel}}{V_T} = \frac{C_s V_s}{V_B + V_s} (\text{mol.l}^{-1})$$

- Electroneutralité:

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$\text{Remarque : } \begin{cases} [OH^-] \gg [H_3O^+] \\ [OH^-] \ll [A^-] \end{cases}$$

$$\text{Ainsi, } [BH^+] \approx [A^-] = \frac{C_s V_s}{V_B + V_s} (\text{mol.l}^{-1})$$

- Conservation de la matière :

$$[B] + [BH^+] = \frac{n_B}{V_T} + \frac{n_{sel}}{V_T} = \frac{C_B V_B}{V_B + V_s} + \frac{C_s V_s}{V_B + V_s}$$

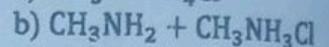
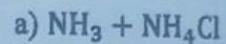
$$\text{Ainsi, } [B] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_s} (\text{mol.l}^{-1})$$

• Expression du pH :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]} ; pH = pK_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$$

-Aspect tampon: $pH = pK_A$; $[BH^+] = [B]$; $n_B = n_s$.

BHA : C'est un sel à caractère acide, un acide faible.

*Exemples de mélange, base faible avec son sel

Chapitre(I): Acides et bases en solution aqueuse – pH.

I-6/-
Solutions tampons.

*Mon Bac !
J'ai besoin de l'essentiel pour réussir.*



Le sang est un milieu dont le pH est régulé par plusieurs tampons.

I-6/- Solution tampons.

Durée : 4 heures

Objectifs:

Après ce cours, les élèves doivent être capables de :
 - définir l'effet tampon, l'illustrer par des exemples et préciser son application.

Documentation:

Commentaire du programme guinéen, Collection eurin-gié, Collection Tomasino, collection kandia et autres.

Sommaire:

- a) Définition d'une solution tampon.
- b) Propriétés d'une solution.
- c) Fabrication d'une solution tampon.
- d) Intérêt des solutions tampons.
- e) Interprétation de l'effet (ou pouvoir) tampon.

Essentiels du cours

a) **Définition:** Une solution tampon est une solution dont le pH reste presque invariable par effet de dilution ou par ajout d'une faible quantité d'acide fort ou de base forte. Autrement dit: une solution tampon est un mélange équimolaire d'acide faible avec son sel ou de base faible avec son sel. Entre outre: une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution. Si l'un de ces trois (3) critères n'est pas vérifié alors la solution est une solution pseudo-tampon. Ou encore: un tampon est réalisé par la combinaison d'un acide faible et de sa base conjuguée, ce qui permet de maintenir constant le pH de la solution.

NB: Une **solution tampon** est une solution dont le pH ne varie pratiquement pas lorsqu'on ajoute une faible quantité d'eau, d'acide fort ou de base forte.

b) Propriétés d'une solution tampon.

Une solution aqueuse est dite tampon :

- si son $\text{pH} = \text{pK}_A$ du couple acide/base présent en solution ;
- si son pH est insensible à la dilution, autrement dit : si son pH ne varie pas lors d'une dilution modérée ;
- si son pH varie peu (faiblement) lors de l'addition d'une quantité modérée d'acide fort ou de base forte.

c) Fabrication d'une solution tampon

Une solution tampon peut être réalisée en mélangeant:

1)- une solution d'**acide faible** avec une solution de **base conjuguée**, en quantité équimolaire.

Exemples: 100 ml de solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ + 100 ml de solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) de même concentration.

2)- une solution d'**acide faible** avec une solution de **base forte** jusqu'à la demi-équivalence.

Exemple: 100 ml d'acide éthanoïque (CH_3COOH) de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ + 50 ml de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de même concentration.

3)- une solution de **base faible** avec une solution de **d'acide fort** jusqu'à la demi-équivalence.

Exemples: 100 ml de solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ + 50 ml de solution d'acide Chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de même concentration.

- **Attention :** - Le mélange équimolaire d'un acide faible et d'une base faible non conjuguée ne constitue pas une solution tampon.
- Le mélange entre un acide fort et une base forte ne constitue pas une solution tampon, car le pH de ce mélange dépend beaucoup de la dilution.

d) Intérêt (importance) des solutions tampons.

Les solutions tampons jouent un rôle très important dans la constance du pH en particulier en biochimie, dans l'industrie.

- En **chimie** on s'en sert pour l'**étalonnage** des pH-mètres, car l'emploi de solution à pH fixe est indispensable.

• En **biologie**, elles servent à **réguler certains processus biologiques**.

La plupart des liquides biologiques sont tamponnés.

Les trois systèmes tampons les plus importants de l'organisme sont :

- le **tampon bicarbonate** ($\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$).

Il intervient dans la régulation du pH sanguin voisin de 7,4. Il se trouve dans le sang et les liquides extra - cellulaires.

- le **tampon phosphate** ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) dans les reins et les liquides intracellulaires.

- et le **tampon protéinate/protéines** que l'on trouve dans les tissus.

Deux systèmes tampons dans le liquide tubulaire permettent l'excrétion des protons dans l'urine :

- Le système tampon phosphate : $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

- Le système tampon ion ammonium/ammoniac : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

• En **pharmacie** et en **cosmétologie**, nombreux produits sont tamponnés : leur action est rendue soit optimale soit sans effet secondaire néfaste (ulcération de l'estomac par certains médicaments tels que l'aspirine) peut être évitée par l'utilisation de formulations tamponnées.

• Dans l'**industrie** certaines opérations ne peuvent être bien réussies que si elles sont réalisées à un pH bien déterminé : dépôts électrolytiques, bains photographiques, bains de colorants....

Le pH sanguin est compris entre (7,38 - 7,45), la salive (6,8 - 7,2), le suc gastrique (1,6 - 1,8), le liquide céphalorachidien (7,9), le suc pancréatique 8,0.

e) Interprétation du pouvoir tampon.

Le pouvoir tampon est la capacité que possède une solution aqueuse de résister (ou de s'opposer) aux variations du pH.

Le pouvoir tampon d'un mélange équimolaire (acide faible et base conjuguée) s'interprète de façon très simple :

• lors d'un ajout d'ions H_3O^+ (acide fort), la base faible intervient en les éliminant par la réaction quasi-totale :

Base + $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ acide conjugué + H_2O : (le pH ne diminue pratiquement pas).

• lors d'un apport d'ions OH^- (base forte) c'est l'acide faible qui va les faire disparaître par la réaction quasi-totale :

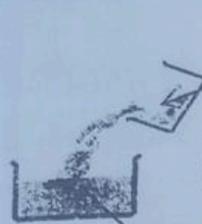
Acide + $\text{OH}^- \rightarrow$ base conjuguée + H_2O : (le pH n'augmente pratiquement pas).

Calcul du pH de la solution tampon à l'addition d'un acide fort ou d'une base forte



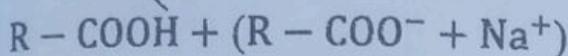
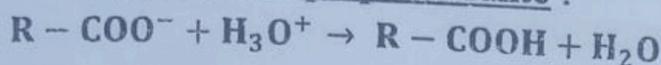
• 1^{er} cas : Acide faible + sa base conjuguée (sel)

- Addition de l'acide fort (H₃O⁺):



acide fort (H₃O⁺) $\left\{ \begin{array}{l} C \\ V \end{array} \right.$

a) Réaction prépondérante :



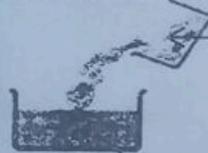
b) Expression du pH' après ajout :

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_s V_s - n_{H_3O^+}}{C_A V_A + n_{H_3O^+}}, \text{ avec } n_{H_3O^+} = C \times V$$

On a :

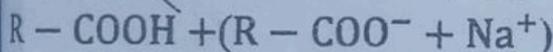
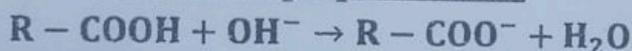
$$pH' = pK_A + \log \frac{C_s V_s - C \cdot V}{C_A V_A + C \cdot V}$$

- Addition de la base forte (OH⁻):



base forte (OH⁻)

a) Réaction prépondérante



b) Expression du pH' après addition :

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_s V_s + n_{OH^-}}{C_A V_A - n_{OH^-}}, \text{ avec } n_{OH^-} = C \cdot V$$

Ainsi :

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_s V_s + C \cdot V}{C_A V_A - C \cdot V}$$

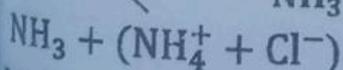
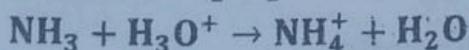
• 2^{ème} Cas : Base faible + son acide conjugué (sel)

- Addition de l'acide fort (H₃O⁺)



acide fort (H₃O⁺) $\left\{ \begin{array}{l} C \\ V \end{array} \right.$

a) Réaction prépondérante:



b) Expression du pH' après ajout :

• Base conjuguée de l'acide faible est un sel à caractère basique.

Soit on note B (base) ou S (sel).

$$C_S = C_B ; V_S = V_B$$

• Variation du pH

$$\Delta pH = pH - pH'$$

$$pH = pK_A + \log \frac{C_s V_s}{C_A V_A}$$

(1)- Calcul du volume des solutions à mélanger pour obtenir la solution tampon

• si $pH = pK_A$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A + V_S = V_T \\ C_A V_A = C_S V_S \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A + V_S = V_T \\ \frac{C_s V_s}{C_A V_A} = 10^{pH - pK_A} \end{array} \right.$$

• Si $pH \neq pK_A$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_A + V_S = V_T \\ \frac{C_s V_s}{C_A V_A} = 10^{pH - pK_A} \end{array} \right.$$

• Acide conjugué de la base faible est un sel à caractère acide.

Soit on note A (acide) ou S (sel).

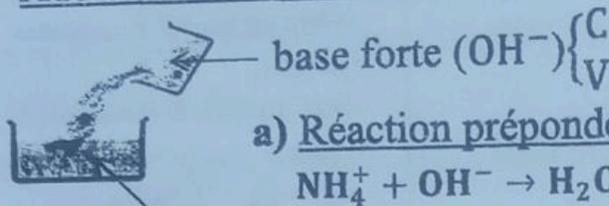
$$C_S \text{ ou } C_A ; V_S \text{ ou } V_A \dots$$

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B - n_{H_3O^+}}{C_S V_S + n_{H_3O^+}}, \text{ avec } n_{H_3O^+} = C \cdot V$$

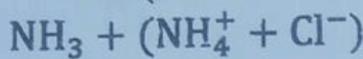
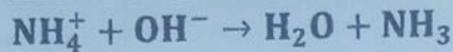
Il vient :

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B - C \cdot V}{C_S V_S + C \cdot V}$$

- Addition de la base forte (OH⁻)



a) Réaction prépondérante:



b) Expression du pH' après addition

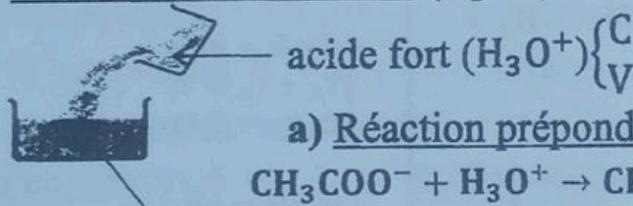
$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B + n_{OH^-}}{C_S V_S - n_{OH^-}}, \text{ avec } n_{OH^-} = C \times V$$

Ainsi,

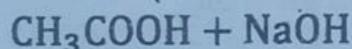
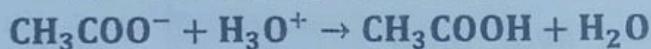
$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B + C \cdot V}{C_S V_S - C \cdot V}$$

• 3^{ème} Cas : Mélange d'une solution d'acide faible avec une solution de base forte à la demi-équivalence

- Addition de l'acide fort (H₃O⁺)



a) Réaction prépondérante:

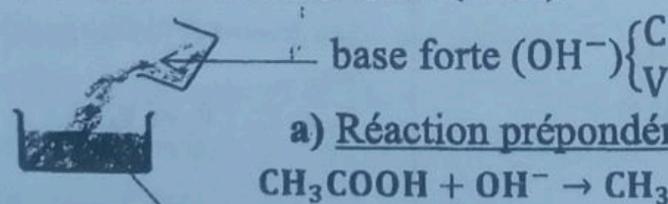


b) Expression du pH' après ajout :

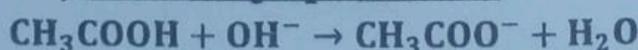
avec $n_{H_3O^+} = C \cdot V$

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B - C \cdot V}{C_A V_A - C_B V_B + C \cdot V}$$

- Addition de la base forte (OH⁻)



a) Réaction prépondérante



(2)-Calcul du volume des solutions à mélanger pour obtenir une solution tampon

• si $pH = pK_A$

$$\begin{cases} V_B + V_S = V_T \\ C_B V_B = C_S V_S \end{cases}$$

• si $pH \neq pK_A$

$$\begin{cases} V_B + V_S = V_T \\ \frac{C_B V_B}{C_S V_S} = 10^{pH - pK_A} \end{cases}$$

(3)- calcul du volume des solutions à mélanger pour obtenir la solution tampon

• si $pH = pK_A$

$$\begin{cases} V_A + V_B = V_T \\ 2C_B V_B = C_A V_A \end{cases}$$

• si $pH \neq pK_A$

$$\begin{cases} V_A + V_B = V_T \\ \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = 10^{pH - pK_A} \end{cases}$$

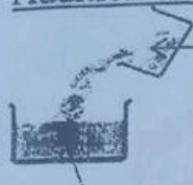
b) Expression du pH' après addition :

avec $n_{OH^-} = C \times V$

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B + C \cdot V}{C_A V_A - C_B V_B - C \cdot V}$$

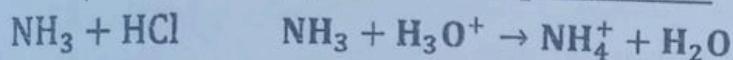
• 4^{ème} Cas : Mélange d'une solution de base faible avec une solution d'acide fort à la demi-équivalence

- Addition de l'acide fort (H_3O^+)



acide fort (H_3O^+) : $n_{H_3O^+} = C \cdot V$

a) Réaction prépondérante



b) Expression du pH' après ajout :

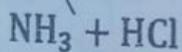
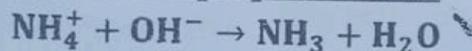
$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A - C \cdot V}{C_A V_A - C \cdot V}$$

- Addition de la base forte (OH^-)



base forte (OH^-) : $n_{OH^-} = C \cdot V$

a) Réaction prépondérante



b) Expression du pH' après addition

$$pH' = pK_A + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A + C \cdot V}{C_A V_A - C \cdot V}$$

(4)- Calcul du volume des solutions à mélanger pour obtenir la solution tampon

• si si $pH = pK_A$

$$\begin{cases} V_A + V_B = V_T \\ 2C_A V_A = C_B V_B \end{cases}$$

• si si $pH \neq pK_A$

$$\begin{cases} V_A + V_B = V_T \\ \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} = 10^{pH - pK_A} \end{cases}$$

Exercices avec corrigés

- Acides faibles en solution aqueuse.
- Bases faibles en solution aqueuse.
- Indicateurs colorés.
- Dosages acido-basiques.
- Dosage d'un acide faible par une base forte.
- Dosage d'une base faible par un acide fort.
- Dosage d'un acide fort par une base forte.
- Dosage d'une base forte par un acide fort.
- Réactions acido-basiques.
- Mélange d'un acide fort avec une base forte.
- Mélange d'une base forte avec un acide fort.
- Acide faible + Base forte.
- Base faible + Acide fort.
- Acide faible avec son sel.
- Base faible avec son sel.
- Solutions tampons.

viennent avec la
répétition» Sir Charleshaanel

Conseil pour la résolution des exercices en pH

Pour déterminer les molarités (ou concentrations) des différentes espèces chimiques présentes dans une solution, on utilise la démarche suivante :

- Ecrire l'équation de dissociation (totale ou partielle) de l'espèce chimique en solution,

- Dresser l'inventaire des espèces chimiques (ions, molécules) présentes.

Après avoir fait l'inventaire des espèces chimiques présentes en solution :

- Utiliser la définition du pH : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (mol.l⁻¹)

- Exprimer le produit ionique de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+] = ?$ $[\text{OH}^-] = ?$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ \text{C} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Pour les ions passifs (inertes) on utilise la provenance.

• En cas de solution unique :

• Acide fort (Exemple : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$: $[\text{Cl}^-] = C_A$) (1)

• Base forte (Exemple : $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{eau}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$: $[\text{Na}^+] = C_B$) (2)

• Sels (Exemples : $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{eau}} \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$: $[\text{Cl}^-] = C_S$

$\text{HCOONa} \xrightarrow{\text{eau}} \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$: $[\text{Na}^+] = C_S$

• En cas de mélange :

• (1) + (2) : $\rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$ (mol.l⁻¹) ; $[\text{Na}^+] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$ (mol.l⁻¹)

• Acide faible + Son sel (exemple : $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$) :

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_S}{V_T} = \frac{C_S V_S}{V_A + V_S} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

• Base faible + Son sel (exemple : $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_S}{V_T} = \frac{C_S V_S}{V_B + V_S} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

- Traduit l'électroneutralité de la solution : $n \times \sum[\text{cations}] = n \times \sum[\text{anions}]$

NB : Faire les approximations légitimes qui consistent à négliger la concentration de certaines espèces chimiques devant celles des autres.

- Ecrire la (ou les) équation(s) de conservation de la matière,

- Expression de la constante d'acidité (K_A) pour les différents couples acides faibles/bases faibles présents.

• Les différentes conservations de la matière et expressions du pH des solutions (Voir tableau Flash-Back à la page 153).

Quelques espèces chimiques à connaître

Acides Forts

exemples :

HCl → acide chlorhydrique
 HBr → acide bromhydrique
 HI → acide iodhydrique
 HNO₃ → acide nitrique
 HClO₄ → acide perchlorique
 NB : H₂SO₄ → acide sulfurique (un diacide fort qui peut être considéré comme un diacide faible, cela dépend de l'exercice)

Bases fortes

exemples :

NaOH → hydroxyde de sodium (ou soude)
 KOH → hydroxyde de potassium (ou potasse)
 Ca(OH)₂ → dihydroxyde de Calcium (ou Chaux)
 Cu(OH)₂ ; Mg(OH)₂ ...

Acides faibles

exemples :

HCOOH → acide méthanoïque (ou formique)
 CH₃COOH → acide éthanoïque (ou acétique)
 C₆H₅COOH → acide benzoïque
 CH₃CH₂COOH → acide propanoïque
 HF → acide fluorhydrique ; HCN ; H₂PO₄ ;
 H₂S...

Bases faibles

exemples :

NH₃ → ammoniac

Amines :

- Amines primaires : R-NH₂

exemple : CH₃NH₂ → méthylamine ou méthanammine

C₂H₅NH₂ → éthylamine ou éthanamine

C₃H₇NH₂ → propylamine ou propanamine

- Amines secondaires : R - NH - R'

exemple : (CH₃)₂NH : diéthylamine ou N-méthyl méthanammine

- Amines tertiaires : R - $\underset{\text{R}''}{\text{N}}$ - R'

exemple : (CH₃)₃N → triméthylamine ou N,N-diméthyl méthanammine

Sels à caractère acide :

exemple : NH₄Cl : chlorure d'ammonium

CH₃NH₃Cl : chlorure de méthanammonium

C₂H₅NH₃Cl : chlorure d'éthanammonium

Sels à caractère basique :

exemples :

HCOONa → méthanoate de sodium (ou formiate de sodium)

CH₃COONa → éthanoate de sodium (ou acétate de sodium)

C₆H₅COONa → benzoate de sodium

CH₃CH₂COONa → propanoate de sodium

Soit Na par K,

Pour plus de compréhension sur la nomenclature des amines, il faut voir

"Tome-2 Collection M.Mouna.C".

Contacts : (+224) 628 179 291 / 666 328 150 / 656 823 434

Email : mmounac@gmail.com

TIRES	SOLUTIONS	EXEMPLES	EQUATIONS - BILANS	EXPRESSIONS DE LA MATIERE	ASPECTS TITRIMÉTRIQUES	EXPRESSIONS DE pH	VALIDITÉ
Mélanges	Acides forts	HCl, HBr, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$	$[acide] + [acide] = [acide]$	$pH = -\log C_A$ (monobase forte) $pH = -\log C_A$ (dibase forte)	$pH = -\log C_A$ (monobase forte) $pH = -\log C_A$ (dibase forte)	CE [10 ⁻¹ - 10 ⁻¹¹] mol/l avec $n \geq 9$ (solution temp. faible) $pH = -\log C_A + 10^{-7}$ à 25°C $pH = -\log C_A + 10^{-7}$ à 25°C
	Bases fortes	NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , ...	$M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^-$	$[base] + [base] = [base]$	$n_1 = 2n_2$ $pH = pK_A$ $[M] = [A^-]$	$pH = 14 + \log C_A$ (monobase forte) $pH = 14 + \log C_A$ (dibase forte)	$pH = 14 + \log C_A + 10^{-7}$ à 25°C $pH = 14 + \log C_A + 10^{-7}$ à 25°C
	Acides faibles	HCOOH, CH ₃ COOH, CaCO ₃ , HF, ...	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	$[M] + [A^-] = C_A$	$n_1 = n_2$ $pH = pK_A$ $[M] = [A^-]$	$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[M]}$	Constante d'acidité (K_A) $K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ [acide] Equivalence: il y a équivalence acido-basique lorsque: $nH_3O^+ = nOH^-$
	Bases faibles	NH ₃ , R-NH ₂	$B + H_3O^+ \rightleftharpoons OH^- + BH^+$	$[B] + [BH^+] = C_B$	$n_1 = n_2$ $pH = pK_A$ $[B] = [BH^+]$	$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$	Énergies: 1) Monoacide + monobase forte $n_1 = n_2 \Leftrightarrow nH_3O^+ = nOH^-$ 2) Polyacide + polybase forte $x n_1 = x n_2 \Leftrightarrow nH_3O^+ = nOH^-$
	Sels (à exception acide)	NR ₄ Cl, ...	$BAH \xrightarrow{H_2O} A^- + BH^+$ $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$	$[B] + [BH^+] = C_A$	$n_1 > n_2$ solution acide: $pH = -\log \frac{n_1 - n_2}{V_A + V_B}$ $n_1 < n_2$ solution neutre: $pH = 7$ à 25°C $n_1 < n_2$: solution basique: $pH = 14 + \log \frac{n_2 - n_1}{V_A + V_B}$	$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ $pH = -\log \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ $pH = 14 + \log \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$	
	Sels à caractère basique)	HCOONa, CH ₃ COONa, CaHCOONa, ...	$MeA \rightleftharpoons Me^- + A^-$ $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$	$[M] + [A^-] = C_A$			
	Acide fort + Acide fort	HCl + HCl, HCl + HBr, HCl + H ₂ SO ₄ , ...	Equation de la réaction de chaque acide fort				
	Basse forte + Base forte	NaOH + NaOH, NaOH + KOH, KOH + Ca(OH) ₂ , ...	Equation de la réaction de chaque base forte				
	Acide fort + Base forte	HCl + NaOH ou KOH + HBr, ...	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$				
	Acide faible + Base forte	HCOOH + NaOH, CH ₃ COOH + NaOH	$HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$	$[M] + [A^-] = \frac{n_A}{V_A} + \frac{n_B}{V_B}$	$n_1 = 2n_2$ $pH = pK_A$ $[M] = [A^-]$	$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[M]}$	Une solution aqueuse est dite tamponnée : - si son pH = pK _A du couple acide/base présent en solution, - si son pH est insensible à la dilution, autrement dit : si son pH ne varie pas lors d'une dilution modérée, - si son pH varie peu (faiblement) lors de l'addition d'une quantité modérée d'acide fort ou de base forte.
Basse faible + Acide fort	NH ₃ + HCl	$B + H_3O^+ \rightarrow H_2O + BH^+$	$[B] + [BH^+] = \frac{n_B}{V_B}$	$n_1 = n_2$ $pH = pK_A$ $[B] = [BH^+]$	$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$	Pour plus d'informations, voir recommandations de la collection M.Mouna.C." TSM/SE TZM/C.1	
Acide faible + son sel (ou sa base oxygénée)	HCOOH + HCOONa, CH ₃ COOH + CH ₃ COONa, ...	Réaction de l'acide Réaction du sel	$[M] + [A^-] = \frac{n_A}{V_A} + \frac{n_B}{V_B}$	$n_1 = n_2$ $pH = pK_A$ $[M] = [A^-]$	$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[M]}$		
Basse faible + son sel (ou son acide conjugué)	NH ₃ + NH ₄ Cl	Réaction de la base Réaction du sel	$[B] + [BH^+] = \frac{n_B}{V_B} + \frac{n_A}{V_A}$	$n_1 = n_2$ $pH = pK_A$ $[B] = [BH^+]$	$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$		



Collection M.Mouna.C." TSM/SE

TOME-1 R

Édition 2019

Exercices avec corrigés

Exercice (1): Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $C_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et le $\text{pH} = 11$.

Exercice (2): Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-2006 (TSM/SE).

Dans un litre d'eau pure on dissout de l'ammoniac pour obtenir une solution de concentration $10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction entre l'eau et l'ammoniac.
- 2) Calculer le volume d'ammoniac nécessaire pour préparer 200 ml de cette solution.
- 3) Sachant que la solution d'ammoniac a un $\text{pH} = 11$, calculer la concentration de chacune des espèces chimiques en solution.

Exercice (3): Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-2004 (TSM).

Une solution de méthanoate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ a un $\text{pH} = 8,3$.

- a) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans cette solution.
- b) Calculer la concentration de chacune de ces espèces. *Données:* $10^{-8,3} = 5 \cdot 10^{-9}$.

Exercice (4): Une solution aqueuse decimolaire de HCOOH a $\text{pH} = 2,4$ à 25°C .

- 1)-Quelles sont les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution ?
- 2)-Quelles sont les espèces majoritaires, minoritaires et ultra-minoritaires ?

Exercice (5): Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-2004 (TSE).

Une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, a un pH égal 3,4.

- a)-Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans cette solution.
- b)-Calculer la concentration de chacune de ces espèces chimiques présentes en solution. *Donnée :* $10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4}$.

Exercice (6): Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-2000 (TSM/SE).

On dissous 0,144 g de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ dans 100 ml d'eau pure. La solution obtenue a un pH égal à 8,1.

- 1) Calculer la concentration de chacune des espèces présentes en solution et le pourcentage des ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ qui ont capté un proton.
- 2) On ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Le pH de la solution est alors égal à 4,2.

En négligeant la variation de volume provoquée par l'ajout d'acide chlorhydrique, répondre aux mêmes questions qu'au 1).

Conclure sur l'évolution de l'équilibre acido-basique lors de l'ajout sans dilution

d'un acide fort.

Exercice (7): 1) Quelle masse d'acide benzoïque C_6H_5COOH doit-on dissoudre dans l'eau distillée pour obtenir 200 cm^3 d'une solution de concentration égale $0,1\text{ mol}\cdot\ell^{-1}$?

2) Le pH de cette solution est 2,6.

Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution. L'acide benzoïque est-il un acide fort ? Justifier. Pouvaient-on prévoir la réponse à partir de la seule donnée du pH ?

3) On prélève 10 cm^3 de cette solution et on lui ajoute 5 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium à $10^{-1}\text{ mol}\cdot\ell^{-1}$. Le pH est alors égal à 4,2.

Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution.

4) Dans les deux cas, déterminer la valeur numérique de l'expression :

$$P = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

Conclure.

Exercice (8) : Le pK_A du couple HF/F^- est 3,2.

Quelle est l'espèce prédominante ? On donne : $pH = 6,4$.

Exercice (9) : Le volume molaire de l'ammoniac sera pris égal à $24,5\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25°C et sous une pression de $101,3\text{ kPa}$.

Le ballon utilisé pour l'expérience du jet d'eau à un volume de 1 l ; a été rempli sous une pression de $101,3\text{ kPa}$ et à 25°C , avec de l'ammoniac NH_3 sec. À la fin de l'expérience, on obtient $0,8\text{ l}$ de solution, tout le gaz étant supposé dissous.

1° Calculer la quantité d'ammoniac dissous dans la solution et la concentration totale en espèces azotées.

2° Le pH de la solution est égal à 10,95.

En déduire les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.

3° on ajoute, sans dilution sensible, $1,6\cdot 10^{-2}\text{ mol}$ d'acide chlorhydrique : le pH alors égal à 9,4.

Déterminer à nouveau les concentrations de toutes les espèces en solution.

4° Pour les deux solutions, déterminer la valeur numérique de l'expression :

$$R = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Conclure.

Exercice (10) : La phénolphthaléine (P.P) est un indicateur coloré qui met en jeu le couple acide/base $HInd/Ind^-$ dont le pK_A est 8,9. $HInd$ est incolore et Ind^- est rose. Une solution aqueuse de phénolphthaléine apparaît incolore si $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 8$ et

rose si $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$.

1° Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de la phénolphtaléine ?

2° On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à une solution aqueuse S d'ammoniac.

Quelle doit être la concentration molaire minimale C d'ammoniac dans S pour que la solution prenne la teinte rose de la phénolphtaléine ?

3° Quel Volume V de chlorure d'hydrogène doit-on ajouter au minimum à 1 litre de solution aqueuse S' d'ammoniac de concentration molaire $C' = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (additionnée de quelques gouttes de P.P.) pour que la solution prenne la teinte de la forme acide de la phénolphtaléine ?

Données : A la température et à la pression auxquelles l'expérience est réalisée, le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$, le pK_A du couple

ion ammonium NH_4^+ /ammoniac NH_3 est 9,2 et le volume molaire est 24 l.mol^{-1} .

Exercice (11) : Un indicateur coloré en solution peut être considéré comme un couple acide-base suivant la réaction : $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$.

Ce couple HIn/In^- a un pK_a égal à 5. La forme acide HIn de cet indicateur est rouge, la forme basique In^- est jaune. La couleur d'une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur apparaît rouge si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$ et jaune si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

1) Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

2)-Dans un volume $V_a = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on introduit quelques gouttes de l'indicateur, puis on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

a)-Etablir la relation entre la concentration, en mol.l^{-1} , des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_b d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence. (On négligera la concentration des ions OH^- devant celle des ions H_3O^+ restants, approximation que l'on justifiera).

b)-Déterminer la valeur V_{b1} de V_b qui correspond au début du virage de l'indicateur. Déterminer la valeur V_{b2} de V_b qui correspond à la fin du Virage de l'indicateur. Conclure.

Exercice (12) : Une solution d'hélianthine met en jeu le couple acide-base HIn/In^- dont le pK_a est 3,5 ; HIn et In^- n'ont pas la même couleur : HIn est rose et In^- est jaune.

Cette solution apparaît rose si $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 3$ et jaune si $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$.

1)- Quelles sont les valeurs du pH délimitant la zone de virage de cet indicateur coloré ?

2)-La valeur de la constante pK_a du couple acide éthanoïque/ion éthanoate vaut 4,7. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine à une solution aqueuse S d'acide

éthanoïque. Cette addition ne modifie pratiquement pas le pH.

Quelle doit être la concentration minimale, C_a , en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, de la solution S_f qu'elle prenne la teinte de la forme acide de l'hélianthine ?

3)-Quelle masse minimale, m , d'hydroxyde de sodium solide faut-il alors ajouter à 1 litre de cette solution S pour que l'hélianthine prenne la teinte de sa forme basique ?

On néglige la variation de volume.

On donne : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice (13) : Soit une solution aqueuse contenant, entre autres, les espèces couple ion ammonium/ammoniac ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) de $\text{p}K_A = 9,2$.

Cette solution a un $\text{pH} = 10,5$.

La somme des concentrations en ions ammonium et en molécules ammoniac $C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

1)-Quelle est l'espèce du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ majoritaire dans cette solution ?

2)-Déterminer le rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ en fonction de K_A et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$; faire l'application numérique.

3)-Exprimer $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NH}_3]$ en fonction de K_A , $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et C ; faire l'application numérique.

Exercice (14) : Le pH du sang humain est voisin de 7,4 ; l'un des systèmes régulateurs du pH sanguin est le couple $\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$, de $\text{p}K_A = 6,1$ à 37°C .

1° Calculer le rapport $[\text{CO}_{2\text{aq}}]/[\text{HCO}_3^-]$ à $\text{pH} = 7,4$.

2° Sachant que la concentration moyenne du dioxyde de carbone dissous dans le sang est $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, calculer la concentration en ions hydrogénocarbonate dans le sang.

Exercice (15) : Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-1992 (TSM).

A)-On dissout une masse m de NaOH dans de l'eau pure de manière à obtenir 200 cm^3 de solution aqueuse.

La mesure du pH de cette solution donne $\text{pH} = 12,3$.

a)-Quelle est la concentration en ions hydroxyde dans cette solution ?

b)-L'hydroxyde de sodium est totalement dissocié. Calculer la masse m .

B)-À l'aide de la solution de soude précédente on dose une solution d'acide éthanoïque de volume $V_A = 5 \text{ cm}^3$. On note les valeurs remarquables suivantes dans ce tableau.

$V_B (\text{cm}^3)$	0	5	10
pH	3	4,8	8,8

L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé 10 cm^3 de solution de NaOH.

1)-a)-Décrire à l'aide d'un schéma de dispositif expérimental nécessaire à ce dosage.

b)- Quel indicateur coloré faut-il employer ? Justifier votre réponse.

2)-a)- Calculer la concentration initiale C_A de l'acide éthanoïque dans la solution initiale.

b)-Quelle est la masse d'acide éthanoïque pure dissoute dans 5 cm^3 de la solution initiale.

3)-En utilisant les résultats du tableau précédent.

a)-Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.

b)- Donner la valeur du pK_A du couple acide base.

c)-Calculer les concentrations des espèces présentes dans le mélange pour employer 5 cm^3 de NaOH.

Exercice(16) : Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-1993 (TSM)

On dissout 3,7 g d'acide propanoïque dans une quantité suffisante d'eau pure pour obtenir un litre d'une solution S.

1° Quelle est la concentration de la solution S ?

2° On mesure le pH de cette solution : on trouve $\text{pH} = 3,1$. En déduire que l'acide propanoïque est un acide faible. Ecrire l'équation d'ionisation de cet acide dans l'eau.

3° On verse dans 20 ml de solution S, 25 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$: le pH du mélange est 4,9. En déduire le pK_A du couple acide propanoïque/ion propanoate.

Exercice(17) : Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-1997 (TSM).

Pour obtenir une solution tampon de $\text{pH} = 10$, on utilise des solutions aqueuses décimolaires de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et d'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 .

1)-Montrer que l'un des anions utilisés est la base conjuguée de l'autre, écrire l'équation acido-basique de ce couple d'anions en solution aqueuse.

2)-La constante d'acidité de ce couple est $K_A = 5 \cdot 10^{-11}$.

a)-Calculer le rapport des molarités de ce couple d'anion.

b)-Déterminer le rapport des volumes de solution de carbonate et d'hydrogencarbonate que l'on doit prendre pour réaliser cette solution tampon.

c)-Rappeler la définition d'une solution tampon; essayer de justifier brièvement et sans calculer que la solution étudiée possède bien des propriétés d'une solution tampon.

3) Calculer les molarités de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution tampon.

Exercice(18) : Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-2003(TSM).

1)-Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à un volume de 30 cm^3 de solution d'acide éthanoïque de concentration 10^{-2} mol/l pour avoir une solution de $\text{pH} = 5,05$. Le pK_A du couple acide éthanoïque-ion éthanoate est 4,75.

2)-Quelles sont les concentrations des différentes espèces chimiques en solution ?

Exercice(19) : Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-1993(TSE).

On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration c à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Les variations du pH en fonction du volume V de soude versé sont :

V (cm ³)	0	1	3	4	5	6	8	9	9,5
pH	2,6	3,25	3,6	3,85	4,2	4,4	4,8	5,15	5,5
V (cm ³)	9,8	9,9	10	10,1	11	12	14	16	
pH	5,6	6,2	8,45	10,7	11,7	12	12,4	12,7	

1° Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$.

2° Déterminer graphiquement les caractéristiques du point d'équivalence et en déduire la concentration (en mol.l^{-1}) de l'acide.

3° En justifiant la réponse, déterminer la valeur de la constante pK_A du couple acide/base $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

En déduire la constante d'acidité K_A du couple.

4° Pour un volume $V = 3 \text{ cm}^3$ de soude versé, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu. Retrouver la valeur de pK_A .

5° On dispose de deux indicateurs colorés : l'hélianthine (zone de virage : 3,2-4,4) et la phénolphthaléine (zone de virage : 8-10). Reporter ces zones de virage sur le graphe $\text{pH} = f(v)$. Lequel de ces deux indicateurs faut-il utiliser pour effectuer le dosage ? Justifier.

Exercice (20) : Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-1995 (TSM).

On dispose de cinq solutions aqueuses, toutes à 10^{-2} mol/l :

A : solution d'acide propanoïque ;

B : solution de propanoate de sodium ;

C : Solution d'acide chlorhydrique ;

D : Solution d'hydroxyde de sodium ;

E : Solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à 25°C . Les valeurs obtenues, classées par ordre de pH croissant, sont : 2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12.

1° Attribuer à chaque solution son pH en justifiant brièvement.

2° On mélange 50 ml de A et 50 ml de B. on obtient ainsi 100 ml d'une solution notée F dont le pH est 4,9.

Recenser les espèces chimiques présentes dans F. Calculer leurs concentrations.

3° Calculer le pK_A du couple acide propanoïque /ion propanoate.

4° Comment appelle-t-on une solution telle que F ? Que se passe-t-il du point de vue de pH si l'on ajouté à F quelque gouttes de C ? de D ? de E ?

5° On veut préparer 100 ml de F à partir d'un autre mélange. En choisissant parmi les cinq solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions à utiliser. Justifier.

Exercice (21) : Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2007 (TSM/SE).

a)-Quels volumes de solutions d'ammoniac de concentration 10^{-2} mol/l et de chlorure d'ammonium de même concentration faut-il mélanger pour avoir 100 ml de solution de pH = 9,4 ?

Le pK_A du couple ions ammonium/ammoniac est de 9,25.

b)-Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution.

Données : $10^{-9,4} = 4.10^{-10}$; $10^{0,15} = 1,41$

Exercice (22): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2008 (TSM/SE).

On mélange 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 3.10^{-1} mol.l⁻¹ et 15 ml de solution d'ammoniac de concentration 2.10^{-1} mol.l⁻¹.

Le pH de la solution obtenue est 5,1.

a)-Faire l'inventaire des espèces chimiques en solution.

Calculer la concentration de chacune de ces espèces chimiques.

b) En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide-base.

c) Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,1$ mol/l faut-il verser dans 10 ml d'une solution d'ammoniac de concentration 5.10^{-2} mol.l⁻¹ pour obtenir la demi-équivalence.

Exercice (23): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2009 (TSM/SE)

On dissout 0,37 g d'acide propanoïque dans l'eau pour avoir 100 ml d'une solution S.

1)-Quelle est la concentration molaire de la solution S ?

2)-Le pH de la solution obtenue étant 3,1 ; en déduire que l'acide propanoïque est un acide faible. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de cet acide dans l'eau.

3)-On verse dans 20 ml de la solution S, 25 ml d'une solution de soude à $0,02$ mol.l⁻¹. Le pH du mélange est 4,9.

En déduire le pK_A du couple acide propanoïque/ions propanoate.

On donne : $10^{-3,1} = 8.10^{-4}$; $10^{0,1} = 1,25$.

Exercice (24): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2010 (TSM/SE).

On mélange 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,3$ mol.l⁻¹ et 15 cm³ d'une solution d'ammoniac à $0,2$ mol.l⁻¹. Le pH de la solution obtenue est 5,1.

a)-Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution.

b)-Quelle est la valeur du pK_A du couple NH_4^+/NH_3 .

c)-Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1$ mol.l⁻¹ faut-il verser dans 10 cm³ d'une solution d'ammoniac à $0,05$ mol.l⁻¹ pour que le pH soit égal au pK_A du couple NH_4^+/NH_3 ? Données : $10^{-5,1} = 8.10^{-6}$.

Exercice (25): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2013 (TSM/SE).

On réalise une solution tampon en mélangeant 20 cm³ d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $0,1$ mol.l⁻¹ et 10 cm³ de solution de soude de concentration $0,1$ mol.l⁻¹.

La constante K_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égale à $1,6 \cdot 10^{-4}$.

- a)- Quel est le pH de la solution tampon ?
- b)- Quel volume de solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol.}$ faut-il ajouter au mélange pour que le pH soit égal à $3,5$?

Donnée : $\log 2 = 0,3$, $10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4}$.

Exercice (26): On dispose dans un bécher de 30 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide acétique que l'on fait réagir avec une solution aqueuse decimolaire de soude ajouté progressivement. On mesure le pH au cours de cette réaction, vo les résultats expérimentaux :

$V_b(\text{ml})$	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,9	4,2	4,5	4,8	5,0	5,4	6,2	8,5	11,1	11,7	11,9	12,

- 1)- Ecrire l'équation de la réaction responsable des variations du pH.
- 2)- Tracer la courbe du pH en fonction de V_b .
- 3)- a) Déduire de la courbe une valeur approchée de la concentration de l'acid acétique utilisé.
- b) Déduire de la courbe le pK_A du couple A/B présent.
- 4)- Pour $V_b = 20 \text{ ml}$, calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

Exercice (27): Les solutions aqueuses étudiées sont à 25°C , dans 30 cm^3 d'une solution de monoéthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), de concentration molaire volumique $C_B = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}\ell^{-1}$; on verse lentement une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_A = 10^{-1} \text{ mol.}\ell^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre on suit l'évolution du pH en fonction du volume de la solution d'acide versé. On relève les valeurs suivantes :

$V_a(\text{ml})$	0	5	9	15	16	17	18	19	20	21	25
pH	11,8	11,2	10,8	10,1	9,9	9,5	6,1	2,7	2,4	2,2	1,9

- 1)- Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume de la solution d'acide versé.
- 2)- En déduire le pH au point de demi-équivalence
- 3)- Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces au point de demi-équivalence.
- 4)- Définir et calculer la constante d'acidité K_A du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ son pK_A .

La monoéthylamine est-elle une base plus forte, ou moins forte que l'ammon dont le $pK_A = 9,25$.

Exercice (28): On prépare au laboratoire 4 solutions de même concentration molaire volumique $C = 0,01 \text{ mol.}\ell^{-1}$.

- A : solution de soude (ou hydroxyde de sodium) ;
- B : solution de chlorure d'ammonium ;

C : solution de chlorure de sodium ;

D : solution d'ammoniac

On remplit 4 flacons avec ces solutions et on les numérote de 1 à 4 ;

1) Pour identifier le contenu de chaque flacon on mesure le pH de chaque solution.

Les résultats sont regroupés dans un tableau :

Flacon n°	1	2	3	4
pH	7	10,6	12	5,6
Solution				

Compléter le tableau en attribuant une lettre à chaque solution. Expliquer votre raisonnement en écrivant si cela est nécessaire des équations chimiques et justifier pour chaque solution l'ordre de grandeur du pH mesuré.

2) On s'intéresse au flacon n°4. Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. Déterminer les constantes K_A et pK_A du couple acide-base NH_4^+/NH_3 . Calculer le pourcentage α d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac.

3) On dilue 10 fois la solution n°4, $pH = 6,1$. Quelle est la nouvelle valeur du pourcentage α' d'ions ammonium transformés en molécule d'ammoniac ? Comparer α' à α calculer dans la question 2).

Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre chimique du couple ion ammonium-ammoniac ?

Exercice (29): Extrait BAC-2^{ème} partie (Guinée) session-1991 T-SE.

1° Calculer le nombre de molécules d'ions H_3O^+ et d'ions OH^- contenus dans un verre (volume $V = 150$ cl) de : a) café : $pH = 5,7$; b) lait : $pH = 6,7$;

c) Jus d'orange : $pH = 3,2$; d) Eau minérale : $pH = 7,2$.

On donne : $\log 2 = 0,3$; $\log 6,3 = 0,80$.

2° Le pH d'une solution d'acide fluorhydrique à 10^{-2} mol/l est égal à 2,6.

Calculer la constante d'acidité K_A du couple HF/F^- ainsi que pK_A .

On donne : $\log 8,3 = 0,90$; $10^{0,4} = 2,5$.

Exercice (30): Pour préparer un volume $V = 150$ ml d'une solution tampon T de $pH = 9,2$. On dispose de 1 litre de chacune des solutions suivantes :

- acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 10^{-1}$ mol.l⁻¹ ;
- hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ;
- ammoniac de concentration $C_3 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ;
- Chlorure d'ammonium de concentration $C_4 = 10^{-1}$ mol.l⁻¹ ;
- acide éthanoïque de concentration $C_5 = 10^{-1}$ mol.l⁻¹ ;
- éthanoate de sodium de concentration $C_6 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹.

Indiquez trois manières précises de fabriquer la solution tampon.

Exercice (31): On fabrique une solution aqueuse d'une monoamine B (Corps ne possède qu'une fonction amine), noté (B), en versant une masse $m = 2,95$ g de cette amine B dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V = 1$ l de solution. On dose en suite un volume $V_B = 20$ ml de cette amine (B) à l'aide d'une solution (A) d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_A = 0,10$ mol.l⁻¹. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

1) a) La courbe $\text{pH} = f(V_A)$, (V_A volume de la solution (A) versé) présente deux points remarquables : - le point M tel que $V_M = 5$ ml et $\text{pH}_M = 9,8$
- le point d'équivalence E tel que $V_E = 10$ ml et $\text{pH}_E = 6$
Définir l'équivalence acido-basique.

Déterminer la concentration molaire C_B de la solution (B).

b) On note BH^+ l'acide conjugué de l'amine B.

En justifiant brièvement, donner la valeur du pK_A de ce couple acide/base.

c) Déterminer la masse molaire M de l'amine B. En déduire la formule brute.

d) On donne le tableau suivant :

amine	NH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
pK_A	9,2	10,8	9,8	11,1	10,6	0,6

En déduire la formule semi-développée de l'amine B et son nom.

2) On revient au dosage de la question 1).

Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point M ($V_M = 5$ ml).

Quelles sont les propriétés caractéristiques de cette solution ?

3) Calculer le volume V de la solution (A) d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter au volume $V_B = 20$ ml de la solution (B) pour avoir un pH valant 9,5.

Votre résultat paraît-il en accord avec la propriété de la solution de la question 2) ?

Exercice (32): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2014 (TSM/SE).

1) a)-On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire 10^{-2} mol.l⁻¹ et d'une solution de soude de même concentration.

Quel volume de chacune de ces deux solutions faut-il mélanger pour obtenir 15 cm³ d'une solution de $\text{pH} = 4,1$?

b)-Sachant que le pK_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est 3,8, calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en solution.

c)-Quel volume de solution de formiate de sodium à 0,2 mol.l⁻¹ faut-il ajouter à 5 ml de solution d'acide méthanoïque de concentration 0,1 mol.l⁻¹ pour obtenir un mélange de $\text{pH} = 3,6$.

2) On mélange 10 cm^3 d'une solution d'éthylamine de concentration $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ avec un volume V d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Le pH du mélange est égal à 10.

a)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.

b)-Calculer la valeur de V .

c)-Pour quelle valeur de V le pH du mélange serait égal au pK_A du couple acide/base qui est de 10,8 ?

On donne : $10^{-4,1} = 8 \cdot 10^{-5}$; $10^{0,3} = 2$; $10^{0,2} = 1,58$.

Exercice (33): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2015 (TSM/SE).

I/-Une solution aqueuse d'un acide carboxylique AH de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,9$ à 25°C .

a)-Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques en solution.

b)-Calculer le pK_A du couple acide/base.

c)-Sachant que pour préparer 100 cm^3 de cette solution, il a fallu dissoudre dans l'eau $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ d'acide pur, calculer la masse molaire de cet acide carboxylique. Trouver sa formule et son nom.

d)- 10 cm^3 de la solution d'acide précédent sont dosés par une solution de soude de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. Quel volume de solution de soude faut-il verser pour atteindre l'équivalence ? On donne : $10^{-2,9} = 1,25 \cdot 10^{-3}$; $\log 7 = 0,84$.

Exercice (34): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2017 (TSM/SE).

Soit S une solution aqueuse d'acide faible AH de $\text{pH} = 2$.

1)-On dose un volume $V = 10 \text{ ml}$ de S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C' = 0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé un volume $V' = 5,5 \text{ ml}$ de solution d'hydroxyde de sodium.

a)-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

b)-Calculer la concentration C de S.

2)-Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans S, calculer leur concentration. En déduire pK_A du couple acide/base.

3)-Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque : deux atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'un acide carboxylique ont été remplacés par deux atomes de chlore.

a)-Sachant que 700 ml de S contiennent 11 g de cet acide, déterminer la formule brute de AH.

b)-Quels sont les isomères possibles ? Donner, pour chacun, la formule semi-développée et le nom.

Exercice (35): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2019 (TSM/SE).

On dispose de quatre (4) solutions :

- L'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$;
- La soude de concentration $C_B = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;
- Le Chlorure d'ammonium de concentration $C_S = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$;
- La solution ammoniacale de concentration $C_0 = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;

On veut préparer un volume $V = 150 \text{ ml}$ d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,2$. Sachant que le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est justement 9,2. En choisissant parmi les (4) solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions à utiliser.

Exercice (36): Extrait Bac-Unique (Guinée) -Session 2020 (TSM/SE)

L'étiquette d'un flacon contenant une solution S_0 d'acide méthanoïque de commerce porte les indications suivantes :

- masse d'acide pur = 80% ; densité de la solution $d = 1,18$.

1) Calculer la concentration molaire volumique C_0 de la solution S_0 . (1pt)

2) On prélève un volume $V = 5 \text{ cm}^3$ de S_0 que l'on complète à l'eau distillée pour obtenir 1 litre de solution S ; donner la concentration molaire volumique C de la solution S . (0,5 pts)

3) On mesure le pH de la solution S et on trouve 2,4.

Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques de la solution S et en déduire le pK_A du couple acide méthanoïque-ion méthanoate. (2,5pts)

4) On verse dans la solution S quelques gouttes d'indicateur coloré HIn . Le couple HIn/In^- à un $\text{pK}_A = 5,1$.

La forme acide HIn de cet indicateur est rouge, la forme basique In^- est jaune.

Une solution contenant quelques gouttes de cet indicateur coloré apparaît rouge si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$ et jaune si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

a) Quelles sont les valeurs du pH délimitant la zone de virage de cet indicateur ? (3pts)

b) Quelle couleur prend alors la solutions S ? (1pts)

On donne : $10^{0,6} = 4$; $\log 1,6 = 0,2$

Exercice (37) : A/ a)- Quelles analogies peut-on faire entre une réaction acido-basique et une réaction d'oxydoréduction ?

b)- Quelles sont les méthodes permettant de déterminer l'équivalence acido-basiques ?

B/- Soit une solution de propanoate de sodium de molarité $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. À $V_B = 100 \text{ cm}^3$ de cette solution, on ajoute un volume V d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration C . On obtient ainsi une solution S . Le volume V , exprimé en cm^3 est tel que : $10 \leq V \leq 90$. Le pH de la solution S est 5,4. Le couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ est tel que $\text{pK}_A = 4,9$.

1) On se propose de déterminer le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]}$ en fonction de V pour la solution S . Pour cela, on procédera de la façon suivante :

a) A partir de l'équation d'électroneutralité de la solution S , exprimer la concentration de cette solution en ion propanoate $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]$ (Expression 1).

b) Donner un encadrement de l'expression $[\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]$ avec $10 \leq V \leq 90$.

c) Comparer la valeur minimale de $[\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]$ au reste des termes de l'expression (1) et faire des approximations nécessaires afin d'exprimer la concentration de l'ion propanoate en fonction de V .

d) Exprimer la concentration en acide propanoïque en fonction de V et montrer que : $\frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{V_B}{V} - 1$

2) Pour $\text{pH} = 5,4$, calculer V .

3) Pour $\text{pH} = \text{pK}_A$, calculer V . Comment s'appelle la solution dans ces conditions.

4) On veut préparer la solution identique à la solution S préparée au 3) ($\text{pH} = \text{pK}_A$). Pour cela, on utilise 100 cm^3 d'une solution d'acide propanoïque de molarité $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et V_B' en cm^3 d'une solution de soude de molarité $C_B' = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer V_B' .

Données : $10^{0,4} = 4$; $10^{0,5} = 3,16$.

Réponses des exercices de :

1 à 35

(de la page 154 à la page 166)

La mère de la science est la répétition

Édition M. Mouna C. Vp 20 21
Toute reproduction est interdite
même partielle

*<< La connaissance s'acquiert par
l'expérience, tout le reste n'est que de
l'information.>>*

Albert Einstein

Exercice (1) : — Réponses —

Equation de dissociation : $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$

Equilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution :

- Espèces ioniques : H_3O^+ , OH^- , et NH_4^+
- espèces moléculaires : NH_3 et H_2O

Les concentrations des espèces chimiques présentes dans cette solution :

- Définition du pH : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 25°C :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

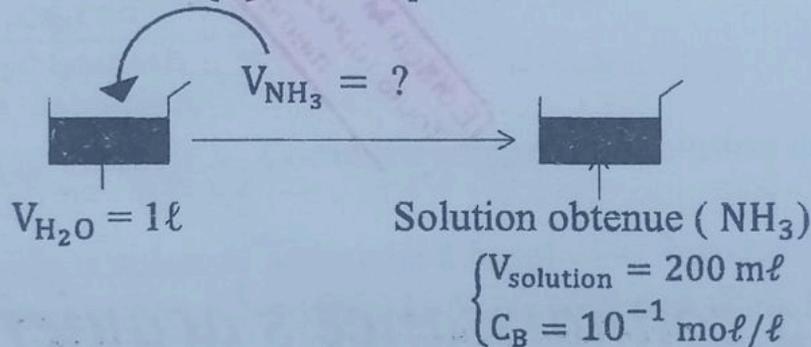
- Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligeable devant $[\text{OH}^-]$
- $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- Conservation de la matière :

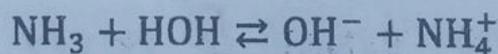
$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_b \Rightarrow [\text{NH}_3] = C_b - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3] = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (2) : — Réponses —



- 1) Equation de la réaction entre l'eau et l'ammoniac :



- 2) Le volume d'ammoniac nécessaire pour préparer 200 ml de cette

solution : $n_i = n_f \Leftrightarrow \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_M} = C_B \times V_{\text{solution}}$

Ainsi $V_{\text{NH}_3} = V_M \times C_B \times V_{\text{solution}}$

D'où $V_{\text{NH}_3} = 44,8 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 448 \text{ ml}$

- 3) pH de la solution obtenue est égal à 11

- La conservation de chacune de ces espèces chimiques en solution
 Inventaire des espèces chimiques : - ioniques : H_3O^+ , OH^- , et NH_4^+
 - moléculaires : NH_3 et H_2O

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

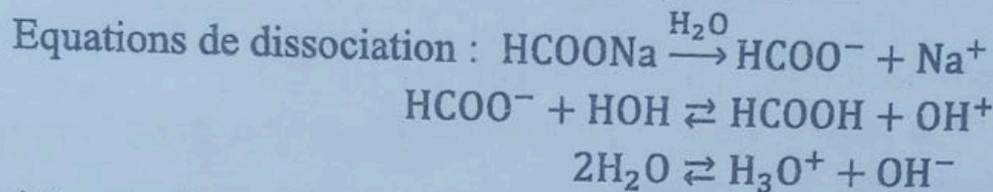
$$\bullet [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_B \Rightarrow [\text{NH}_3] = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (3) : — Réponses —

$$\bullet \text{Solution de HCOONa} \begin{cases} C_S = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ \text{pH} = 8,3 \end{cases}$$



a) Les espèces chimiques présentes dans cette solution :

- espèces ioniques : H_3O^+ , OH^- , Na^+ , HCOO^- .

- espèces moléculaires : HCOOH et H_2O

b) Calcul de la concentration de chacune de ces espèces :

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet [\text{Na}^+] = C_S \quad [\text{Na}^+] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\bullet \text{Electroneutralité : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCOO}^-]$$

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

$$\text{Ainsi, } [\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] \quad [\text{HCOO}^-] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

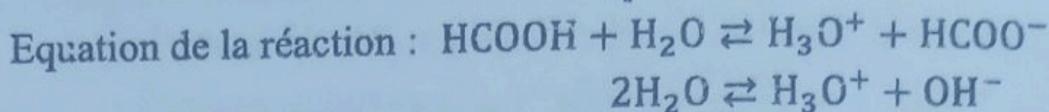
$$\bullet \text{Conservation de la matière : } [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = C_S$$

$$[\text{HCOOH}] = C_S - [\text{HCOO}^-] = C_S - ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-] \quad [\text{HCOOH}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (4) : — Réponses —

- Solution aqueuse de $[\text{HCOOH}]$ $\begin{cases} C_A = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ \text{pH} = 2,4 \text{ à } 25^\circ\text{C} \end{cases}$



Recensement des espèces chimiques présentes dans cette solution :

Espèces $\begin{cases} \text{Ioniques: } \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{HCOO}^- \\ \text{moléculaires: } \text{HCOOH}, \text{H}_2\text{O} \end{cases}$

1) Les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCOO}^-]$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, ainsi $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- Conservation de la matière :

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = C_A \Rightarrow [\text{HCOOH}] = C_A - [\text{HCOO}^-]$$

$$[\text{HCOOH}] = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

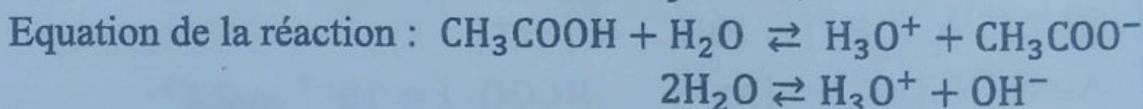
2) Les espèces : - majoritaire : HCOOH

- minoritaires : H_3O^+ et HCOO^-

- ultra minoritaire : OH^-

Exercice (5) : — Réponses —

- Solution aqueuse de CH_3COOH $\begin{cases} C_A = 10^{-2} \text{ mol/l} \\ \text{pH} = 3,4 \end{cases}$



a) Inventaire : - espèces ioniques : H_3O^+ , OH^- et CH_3COO^-

- espèces moléculaires : CH_3COOH et H_2O

b) Calcul de la concentration : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

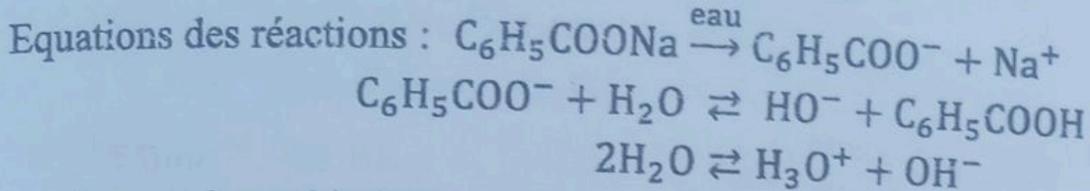
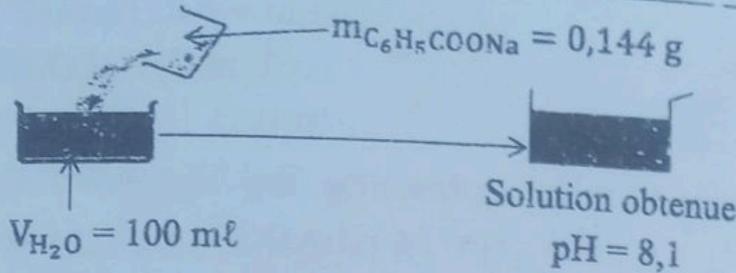
$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$

Conservation de la matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_A$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

-Faites les calculs-

Exercice (6) : Réponses



Les espèces chimiques présentes en solution :

H_3O^+, OH^-, Na^+ et $C_6H_5COO^-, C_6H_5COOH$

1) Calcul de la concentration de chacune des espèces présentes en solution :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \text{ à } 25^\circ C \quad [OH^-] = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V} = \frac{m_s}{M(s) \times V} ; [Na^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Neutralité électrique : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [C_6H_5COO^-]$

Or $[H_3O^+] \ll [OH^-] \ll [Na^+]$; Donc $[C_6H_5COO^-] \approx [Na^+]$

$$[C_6H_5COO^-] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière : $[C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = C$

$$[C_6H_5COOH] = C - [C_6H_5COO^-] = C - ([H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-])$$

Ainsi, $[C_6H_5COOH] \approx [OH^-]$, $[C_6H_5COOH] \approx 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

- Le pourcentage des ions benzoate $C_6H_5COO^-$ qui ont capté un proton

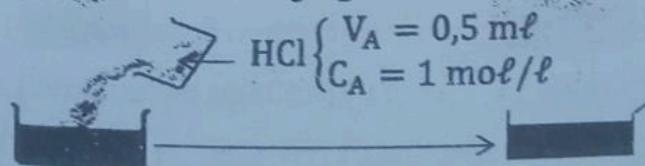
$$\alpha = \frac{\text{qtité des ions } C_6H_5COO^- \text{ qui ont capté un proton } H^+}{\text{quantité initiale des ions } C_6H_5COO^- \text{ juste après la dissociation}}$$

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COOH]}{C} = \frac{1,25 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}}$$

$$\alpha = 1,25 \cdot 10^{-4} = 0,0125 \cdot 10^{-2} \quad \alpha = 0,0125\% \approx 0,013\%$$

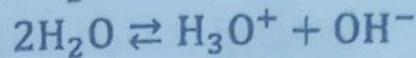
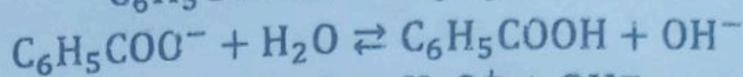
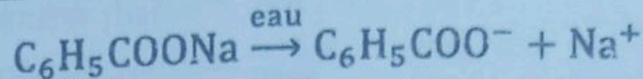
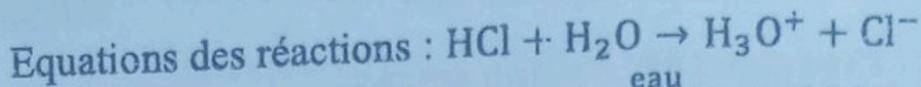
Donc, 0,013% d'ions $C_6H_5COO^-$ ont capté un proton.

2)

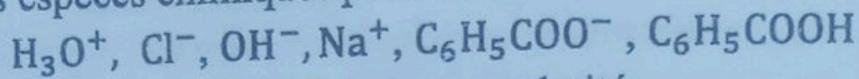


Solution obtenue : pH = 8,1

Solution finale obtenue : pH = 4,2



Les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue :



- Calcul de leurs molarités

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad [\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{S}}}{V} = \frac{m_{\text{S}}}{M(\text{s}) \times V} ; \quad [\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V} = \frac{C_{\text{A}} V_{\text{A}}}{V} ; \quad [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Neutralité électrique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Cl}^-] \text{ Ainsi, } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = C = [\text{Na}^+]$$

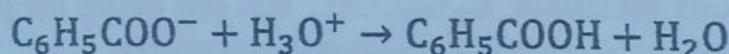
$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{Na}^+] - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

- Le pourcentage d'ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ qui ont capté un proton :

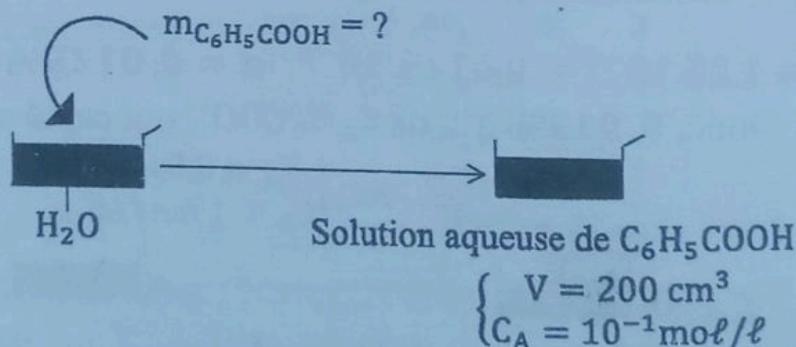
$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{C} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} ; \quad \alpha = 0,5 = 50\%$$

Conclusion :



Exercice (7) : — Réponses

1)



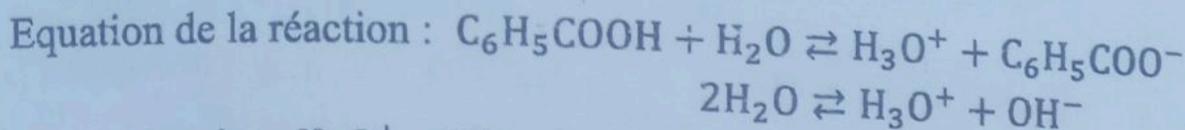
- La masse de l'acide benzoïque (C_6H_5COOH):

$$C_A = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m_A}{M(A)} \Rightarrow C_A = \frac{m_A}{M(A) \cdot V} \Rightarrow m_A = C_A \cdot M_A \cdot V$$

$$D'où : m_A = 2,44g$$

$$2) \text{ pH} = 2,6$$

- Calcul des concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution :



Inventaire : H_3O^+ , OH^- , $C_6H_5COO^-$, C_6H_5COOH et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [OH^-] = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Electroneutralité : } [H_3O^+] = [OH^-] + [C_6H_5COO^-]$$

$$[H_3O^+] \gg [OH^-]; [C_6H_5COO^-] \approx [H_3O^+]$$

$$[C_6H_5COO^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Conservation de la matière : } [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = C_A$$

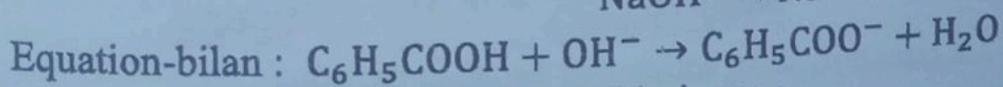
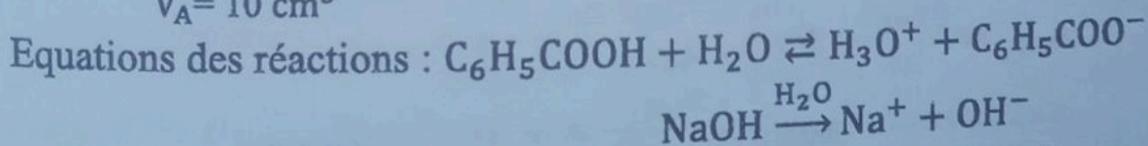
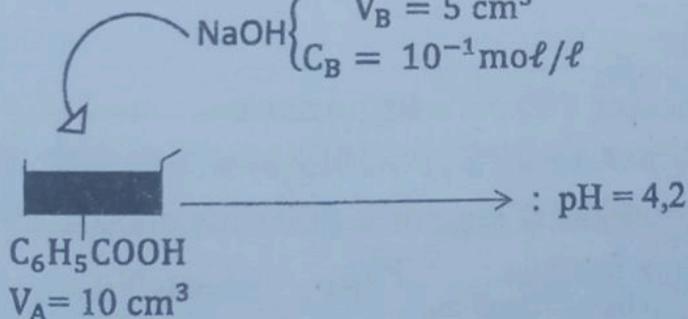
$$[C_6H_5COOH] = C_A - [C_6H_5COO^-]$$

$$[C_6H_5COOH] = 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

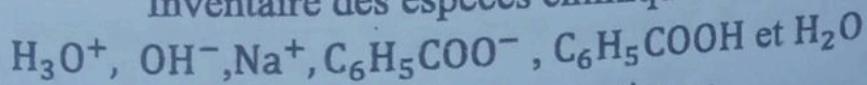
- Non, l'acide benzoïque n'est pas un acide fort car $[C_6H_5COOH]$ est différente de zéro (0).

- oui, on pouvait prévoir la réponse à partir de la seule donnée du pH, car C_A est différente de $[H_3O^+]$ ou $p_{\text{donné}}^H > -\log C_A$

$$3) \quad \text{NaOH} \begin{cases} V_B = 5 \text{ cm}^3 \\ C_B = 10^{-1} \text{ mol/l} \end{cases}$$



Inventaire des espèces chimiques :



- Calcul de leurs concentrations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Na}^+] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$

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

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{C_A V_A}{V_T}$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{C_A V_A}{V_T} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

4) La valeur numérique de l'expression : $P = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$

- dans le 1^{er} Cas : $P_1 = 6,4 \cdot 10^{-5}$

- dans le 2^{ème} cas : $P_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$

- Conclusion :

Le rapport donne quasiment la même valeur pour les deux solutions.

Exercice (8) : — Réponse —

$$P_{\text{HF/F}^-}^{\text{K}_A} = 3,2, \quad P_{\text{Solution}}^{\text{H}} = 6,4$$

$\text{pH} > \text{pK}_A$, alors la forme basique prédomine sur la forme acide :

$$[\text{F}^-] > [\text{HF}].$$

Exercice (9) : — Réponses —

$$V_{\text{M}(\text{NH}_3)} = 24,5 \text{ l/mol}, t = 25^\circ\text{C}, P = 101,3 \text{ kPa}, V_{\text{NH}_3} = 1 \text{ l}, V_{\text{solution}} = 0,8 \text{ l}$$

1)- Calcul de la quantité d'ammoniac dissous dans la solution :

La relation des gaz parfaits : $PV_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}RT$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{PV_{\text{NH}_3}}{RT} \quad \text{D'où : } n_{\text{NH}_3} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

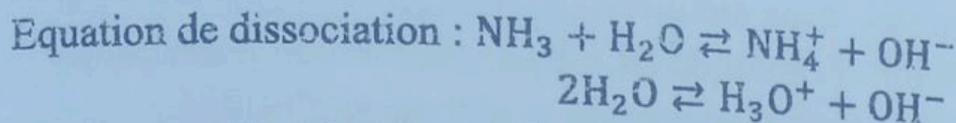
$$\text{Autrement : } n_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{M}(\text{NH}_3)}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- La concentration totale des espèces azotées :

$$n_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3} \times V_{\text{solution}} \Rightarrow C_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V_{\text{solution}}}; C_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

2)- $P_{\text{solution}}^{\text{H}} = 10,95$

-Déduisons-en les concentrations de toutes espèces présentes dans la solution :



Inventaire : H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ , NH_3 et H_2O

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,12 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] \Rightarrow$

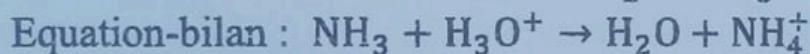
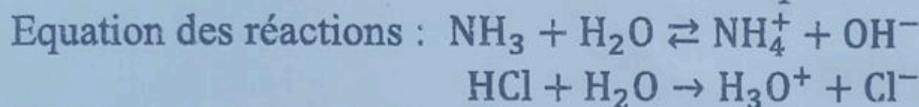
$[\text{NH}_4^+] \approx 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Conservation de la matière : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C$

$[\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_3] = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3) $n_{\text{HCl}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}; \text{pH} = 9,4$

-Déterminons à nouveau les concentrations des espèces chimiques :



Inventaire des espèces : H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ , Cl^- , NH_3 et H_2O

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{Cl}^-] = \frac{n_A}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-]$

$[\text{NH}_4^+] \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Conservation de la matière: $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{n_B}{V_{\text{solution}}}$

$[\text{NH}_3] = \frac{n_B}{V_{\text{solution}}} - [\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+]$

$[\text{NH}_3] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

4) Pour les deux (2) solutions déterminons la valeur numérique de

l'expression : $R = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

- La première solution : $R_1 = 6,3 \cdot 10^{-10}$

- La deuxième solution : $R_2 = 6,2 \cdot 10^{-10}$

• **Conclusion** : Le rapport donne quasiment (à peu près) la même valeur pour les deux solutions ($R_1 \approx R_2$).

Autrement dit : L'ajout de HCl dans une solution d'ammoniac n'entraîne pas le changement de sa constante d'acidité.

Exercice (10) : — Réponses —

Phénolphtaléine (P.P) : $P_{\text{HInd}/\text{Ind}^-}^{\text{KA}} = 8,9$

$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 8$: Incolore apparait ; $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$: rose apparait

1)-Les valeurs du pH qui délimitent la zone virage de la phénolphtaléine :

$$P^{\text{KA}} - \log R_1 < P^{\text{H}} < P^{\text{KA}} + \log R_2$$

$$\text{Ou : } P^{\text{H}} \in [P^{\text{KA}} - \log R_1; P^{\text{KA}} + \log R_2]$$

NB : R_1 = au début du virage, R_2 = à la fin du virage

D'où : le domaine de virage est : $8 < P^{\text{H}} < 9,9$ ou $P^{\text{H}} \in [8 - 9,9]$

2)- quelques gouttes de P.P



Solution aq. (NH_3)

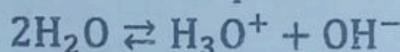
(S){C = ?

- La concentration molaire minimale C d'ammoniac dans S pour que la solution prenne la teinte rose de la phénolphtaléine :

Données : $K_e = 10^{-14}$, $P_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3}^{\text{KA}} = 9,2$, $V_M = 24 \text{ l/mol}$

pH = 9,9 (pour que la teinte rose apparaisse)

Equation de la réaction : $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité : $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

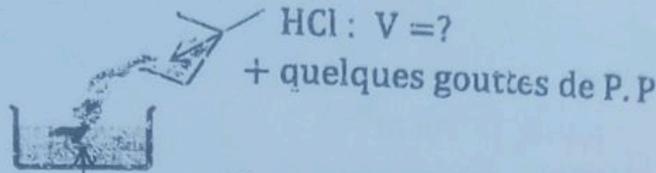
Conservation de la matière : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C$

$$P^{\text{H}} = P^{\text{KA}} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{P^{\text{H}} - P^{\text{KA}}}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 5 \Leftrightarrow [\text{NH}_3] = 5[\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_3] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

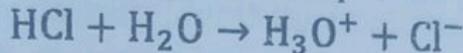
Ainsi, $C = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

3)-



$$\text{NH}_3 (S') \left\{ \begin{array}{l} C' = 0,1 \text{ mol/l} \\ V = 1 \text{ l} \end{array} \right.$$

Equations des réactions : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



Equation-bilan : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

pH = 8 (pourquoi la solution prend la teinte de la forme acide)

Inventaire : $\text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3$ et H_2O

- Le volume de HCl qu'on doit ajouter au minimum :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_T} = \frac{n_{\text{HCl}}}{1} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = n_{\text{HCl}} (\text{mol.l}^{-1})$$

Electroneutralité : $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = n_{\text{HCl}} (\text{mol.l}^{-1})$$

Conservation de la matière : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{C_B V_B}{V_T}$

$$[\text{NH}_3] = 0,1 - n_{\text{HCl}} (\text{mol.l}^{-1})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} \Rightarrow \frac{0,1 - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}} = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

$$6,3 \cdot 10^{-2} n_{\text{HCl}} = 0,1 - n_{\text{HCl}} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = 0,094 \text{ mol}$$

$$\text{Par ailleurs : } n_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}}}{V_M} \Rightarrow V_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \times V_M \quad \text{D'où : } V_{\text{HCl}} = 2,26$$

Exercice (11): Réponses

- La réaction de l'indicateur coloré : $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$

$$\text{p}K_{\text{A}}^{\text{HIn/In}^-} = 5, \text{ HIn est rouge, In}^- \text{ est jaune.}$$

$$[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-] : \text{rouge apparait}$$

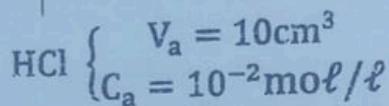
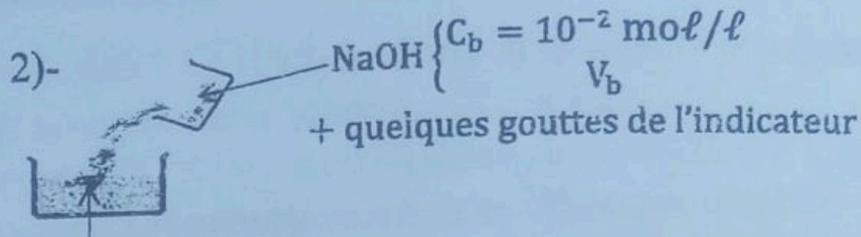
$$[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}] : \text{jaune apparait}$$

1)-Les valeurs du p^{H} délimitant la zone de virage de cet indicateur coloré :

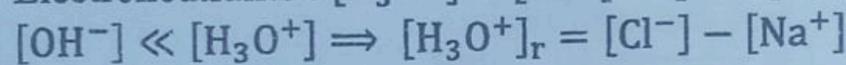
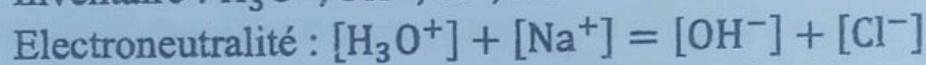
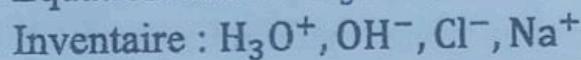
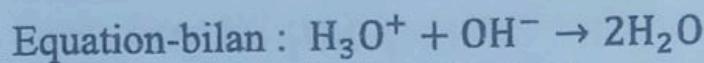
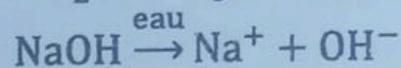
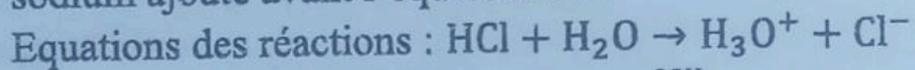
$$\text{p}K_A - \log R_1 < \text{p}^{\text{H}} < \text{p}K_A - \log R_2$$

$$\text{Ou } \text{p}^{\text{H}} \in [\text{p}K_A - \log R_1 - \text{p}K_A - \log R_2], \quad R_1 \approx R_2 = 10$$

$$\text{D'où : la zone de virage : } 4 < \text{p}^{\text{H}} < 6 \text{ ou } \text{p}^{\text{H}} \in [4 - 6]$$



a) Établissons la relation entre la concentration, en mol/l, des ions H_3O^+ restant dans le mélange et le volume V_b d'hydroxyde de sodium ajouté avant l'équivalence :



Ainsi, $[\text{H}_3\text{O}^+]_r = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$ D'où : $[\text{H}_3\text{O}^+]_r = \frac{10^{-1} - 10^{-2} V_b}{10 + V_b}$

b) Déterminons V_{b_1} de V_b et V_{b_2} de V_b :

- Au début du virage :

$\text{pH} = 4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow 10^{-4} = \frac{10^{-1} - 10^{-2} V_{b_1}}{10 + V_{b_1}}$

D'où : $V_{b_1} = 9,8 \text{ cm}^3$

- A la fin du virage :

$\text{pH} = 6 \Rightarrow 10^{-\text{pH}} = \frac{10^{-1} - 10^{-2} V_{b_2}}{10 + V_{b_2}}$ D'où : $V_{b_2} = 9,98 \text{ cm}^3$

Conclusion : L'équivalence correspondant à 10 cm^3 , la fin du virage de l'indicateur donne une excellente détermination de cette équivalence.

Exercice (12) : — Réponses —

Solution d'hélianthine: $\text{p}^{\text{KA}}(\text{HIn}/\text{In}^-) = 3.5$

$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 3$: Rose apparait, $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$: Jaune apparait

1) Les valeurs du pH délimitant la zone de virage de cet indicateur:

$\text{p}^{\text{KA}} - \log R_1 < \text{pH} < \text{p}^{\text{KA}} + \log R_2$

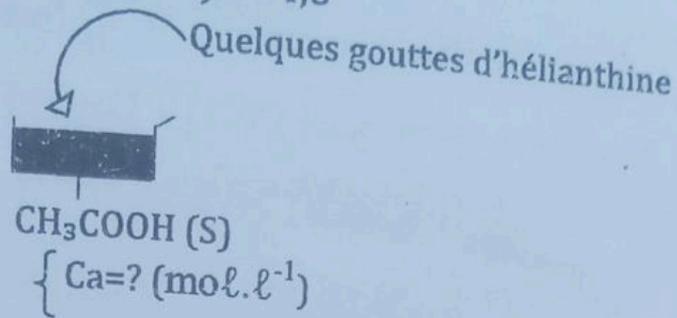
ou $\text{pH} \in [\text{p}^{\text{KA}} - \log R_1 - \text{p}^{\text{KA}} + \log R_2]$

$R_1 = 3 \rightarrow$ au début du virage, $R_2 = 10 \rightarrow$ à la fin du virage

D'où le domaine de virage de l'hélianthine :

$$\text{pH} \in [3,03 - 4,5] \text{ ou } 3,03 < \text{pH} < 4,5$$

$$2) \text{p}^{\text{KA}} (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$



Equation de la réaction : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Calcul de la concentration minimale C_A de la solution (S) :

Conservation de la matière : $C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Pour que l'hélianthine prenne la teinte de la forme acide, il faut que :

$$\text{pH} = 3,03 \approx 3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

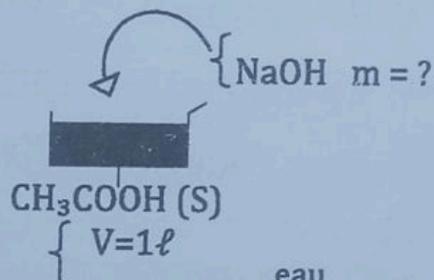
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}^{\text{KA}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}^{\text{KA}}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

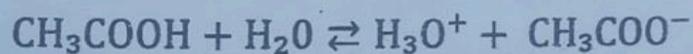
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Ainsi : $C_a = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

3)



Equations des réactions : $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{eau}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$



Equation bilan: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Inventaires : H₃O⁺, OH⁻, CH₃COO⁻, CH₃COOH et H₂O

- La masse minimale m de NaOH pour que l'hélianthine prenne la teinte de sa forme basique (pH = 4,5):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{\eta_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{m}{40} (\text{mol.l}^{-1})$$

Neutralité électrique : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\frac{m}{40} + 3,16 \cdot 10^{-5} = 3,16 \cdot 10^{-10} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\frac{m}{40} \gg 3,16 \cdot 10^{-5} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx \frac{m}{40} (\text{mol.l}^{-1})$$

Conservation de la matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_{\text{AVA}}}{V_T}$,

$$V_A = V_T = 1 \text{ l} ; [\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,1 \cdot 10^{-2} - \frac{m}{40}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$$

$$\frac{\frac{m}{40}}{5,1 \cdot 10^{-2} - \frac{m}{40}} = \frac{1}{1,58} \Rightarrow 1,58 \times \frac{m}{40} = 5,1 \cdot 10^{-2} - \frac{m}{40}$$

$$\Rightarrow \frac{m}{40} (1,58 + 1) = 5,1 \cdot 10^{-2} \quad \text{D'où : } m(\text{NaOH}) = 0,79 \text{ g}$$

Exercice (13) : — Réponses —

$$\text{pK}_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 ; \quad \text{pH}_{\text{solution}} = 10,5$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

1) $\text{pH} > \text{pK}_A$, donc l'ammoniac est l'espèce majoritaire dans cette solution.

2) Le rapport $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ en fonction de K_A et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

On à l'équilibre : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$;

$$\text{Avec } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{Soit } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} \quad \text{Donc } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 20$$

3) Exprimons $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$ en fonction de K_A , $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et C

-Conservation de la matière :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C \quad \text{D'où : } [\text{NH}_4^+] \cdot \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = C$$

$$[\text{NH}_4^+] \cdot \left(1 + \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) = C \quad \text{soit : } [\text{NH}_4^+] = \frac{C \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{Or } [\text{NH}_3] = C - [\text{NH}_4^+] \quad \text{Donc : } [\text{NH}_3] = \frac{C \cdot K_A}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Application numérique: $[\text{NH}_3] \approx 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{NH}_4^+] \approx 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice (14) : — Réponses —

$$p^H_{\text{Sang humain}} = 7,4 ; \quad p^H(\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-) = 6,1 \text{ à } 37^\circ\text{C}$$

1) Calculons le rapport $\frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{[\text{HCO}_3^-]}$:

$$\text{On a : } p^H = p^{K_A} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} = 10^{p^H - p^{K_A}}$$

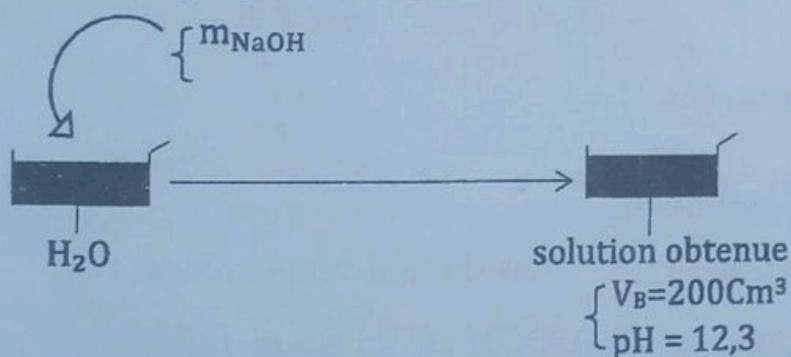
$$\text{D'où : } \frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{p^{K_A} - p^H} ; \quad \frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5 \cdot 10^{-2}$$

2) Calcul de $[\text{HCO}_3^-]$: $\frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{5 \cdot 10^{-2}}$

$$[\text{CO}_{2\text{aq}}] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{Donc : } [\text{HCO}_3^-] = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (15) : — Réponses —

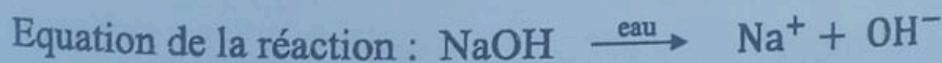
A/



a) La concentration des ions OH^- : $[\text{OH}^-] = 10^{p^H - 14}$

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

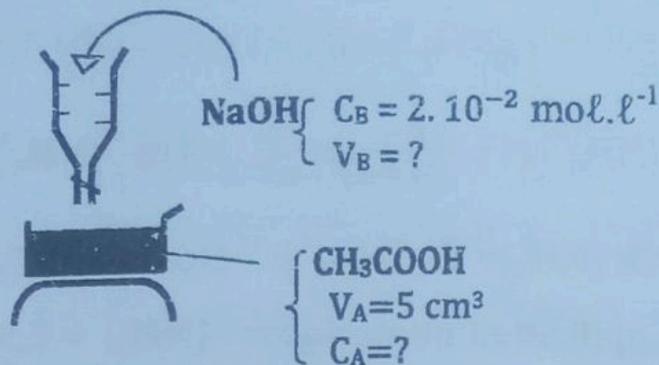
b) Calculons la masse de NaOH



$$C_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_B = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} \Rightarrow m_{\text{NaOH}} = C_B \cdot M \cdot V \quad m_{\text{NaOH}} = 16 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

B/



$V_B (\text{cm}^3)$	0	5	10
pH	3	4,8	8,8

1)-a-Description du dispositif expérimental : Voir figure ci-dessus.

b)-Choix de l'indicateur coloré : $V_{BE} = 10 \text{ cm}^3 \Rightarrow P^H = 8,8$

$P^H_E \in [8-10]$ il s'agit de la phénolphtaléine parce que le P^H_E appartient à son domaine de virage.

2)-a-la concentration C_A de l'acide éthanoïque dans la solution initiale :

$$\text{A l'équivalence : } \eta_A = \eta_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_B}{V_A} \Rightarrow$$

$$C_A = 4.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

b)-La masse de CH_3COOH : $V_A = 5 \text{ cm}^3$

$$C_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m_A}{M(A) \times V_A} \Rightarrow m_A = C_A \times M_A \times V_A \quad \text{D'où : } m_A = 12.10^{-3} \text{ g}$$

3)-En utilisant les résultats du tableau précédent :

a) Montrons que CH_3COOH est un acide faible

$$V_B = 0 \Rightarrow P^H_{\text{acide}} = 3 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

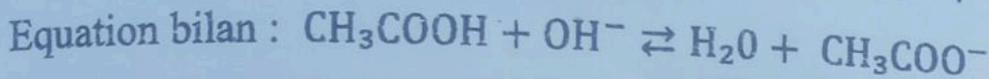
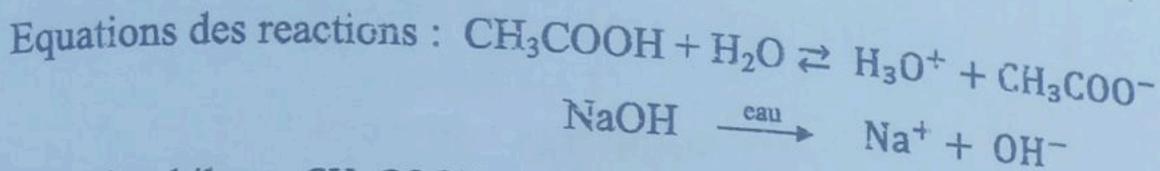
$C_A = 4.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} > [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, donc, CH_3COOH est un acide faible.

b) Donnons le pK_A

$$V_A = 10 \text{ cm}^3 \quad ; \quad V_{B\frac{1}{2}E} = \frac{V_{BE}}{2} \Rightarrow V_{B\frac{1}{2}E} = 5 \text{ cm}^3$$

Nous sommes à la demi-équivalence on a : $pH = pK_A = 4,8$.

c) Calcul de la concentration des espèces chimiques présentes en solution : $V_B = 5 \text{ cm}^3$; $\text{pH} = 4,8$



Inventaires : H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^- , CH_3COOH , Na^+ et H_2O

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad [\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electro neutralité: $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

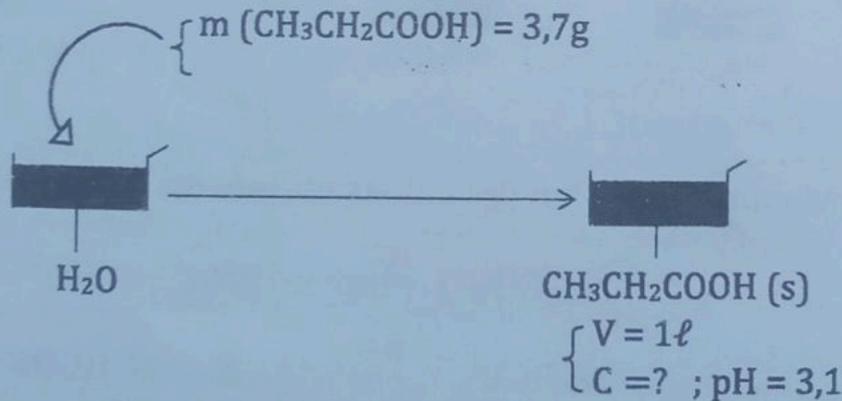
$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+] ; [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (16) : — Réponses —



1) La concentration de la solution (s) :

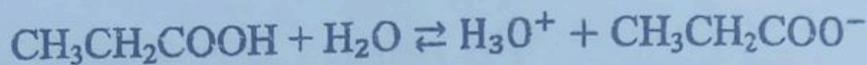
$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M(A) \times V} \Rightarrow C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

2) Déduisons-en que l'acide propanoïque est un acide faible :

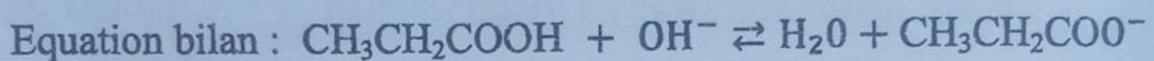
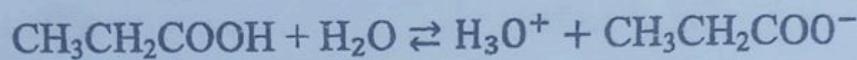
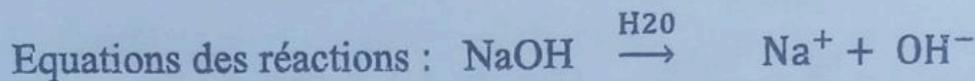
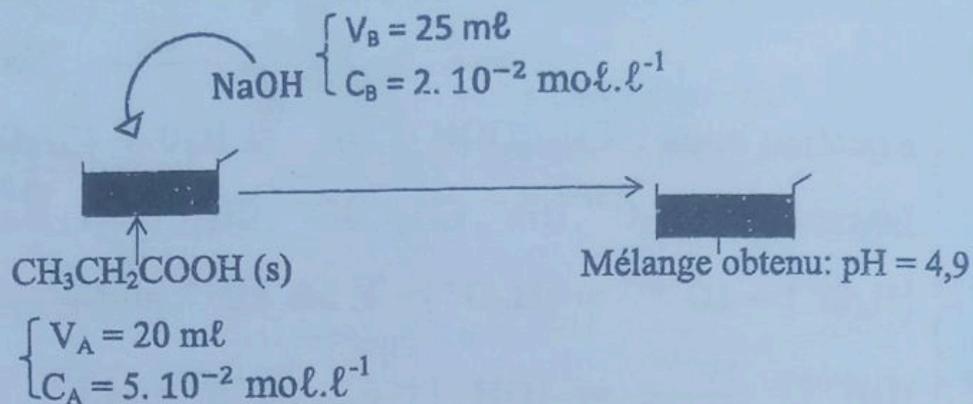
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$C_A \neq [\text{H}_3\text{O}^+]$, donc $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ est un acide faible

Equation d'ionisation de l'acide dans l'eau



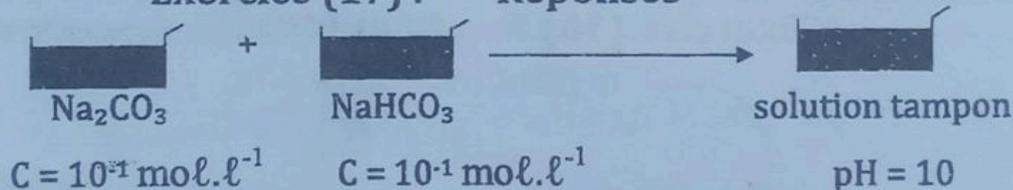
3)

Déduisons-en le P^{K_A} :

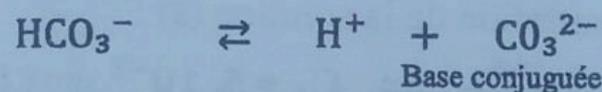
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \Rightarrow \text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}$$

D'où : $\text{P}^{\text{K}_A}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) = \text{pH} = 4,9$

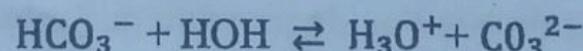
Exercice (17) : Réponses



1) Montrons que l'un des anions utilisés est la base conjuguée de l'autre :



- Réaction acido-basique de ce couple d'anions :



2) $\text{K}_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 5 \cdot 10^{-11}$

a)-Le rapport des molarités de ce couple d'anion :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$$

$$\text{pK}_A = -\log K_A \Rightarrow \text{pK}_A = 10,3$$

$$\text{D'où : } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1}{2}$$

b)-Le rapport des volumes de solutions de carbonate et d'hydrogénocarbonate que l'on doit prendre pour réaliser cette solution tampon :

$$[\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] = \frac{\eta \text{NaHCO}_3}{V_T} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\eta \text{Na}_2\text{CO}_3}{V_T} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{Alors : } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1}{2} ; \quad \text{Ainsi : } \frac{\frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}}{\frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}} = \frac{1}{2} \quad \text{D'où : } \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{2}$$

c)-une **solution tampon** est une solution constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ; son pH est égal au pK_A du couple acide/base correspondant.

$$\text{- Justification : } \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 \cdot V_2} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{1}{2}$$

$\eta_2 = \frac{1}{2} \eta_1$, nous sommes à la demi-équivalence, donc la solution étudiée possède bien les propriétés d'une solution tampon.

3)-La molarité des espèces chimiques présentes dans la solution :

Inventaires : H_3O^+ , OH^- , CO_3^{2-} , Na^+ , HCO_3^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]_{(1)} + [\text{Na}^+]_{(2)} = \frac{C_1 V_1 + 2C_2 V_2}{V_1 + V_2}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow V_1 = 2V_2$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{2C_1 V_2 + 2C_2 V_2}{2V_2 + V_2}, \quad C_2 = C_1 \quad [\text{Na}^+] = \frac{4C_2 V_2}{3V_2}, \quad [\text{Na}^+] = \frac{4}{3} C_2$$

$$[\text{Na}^+] = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

A la neutralité électrique :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll [\text{Na}^+] \Rightarrow [\text{Na}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

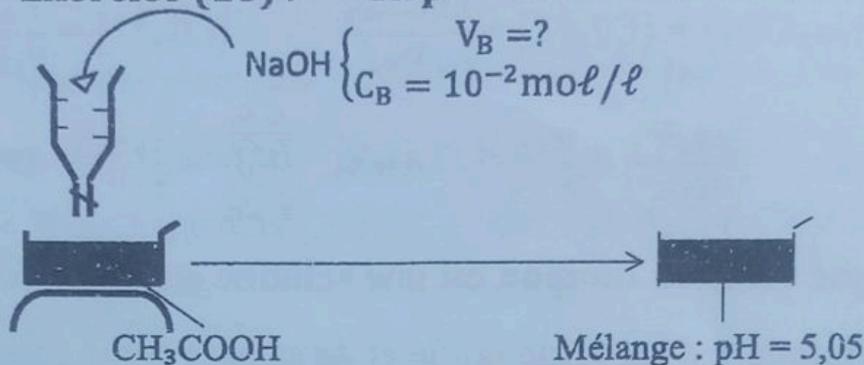
Or $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{CO}_3^{2-}]$ alors on a: $2[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 1,33 \cdot 10^{-1}$

$$4[\text{CO}_3^{2-}] = 1,33 \cdot 10^{-1} \quad \text{D'où: } [\text{CO}_3^{2-}] = 3,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

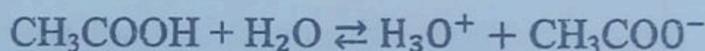
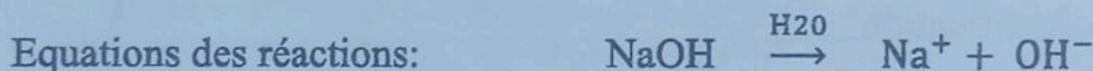
$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Ainsi: } [\text{HCO}_3^-] = 6,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (18) : Réponses

1)



$$\left\{ \begin{array}{l} V_A = 30 \text{ cm}^3 \\ C_A = 10^{-2} \text{ mol/l} \end{array} \right. \quad pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$$



-Le volume V_B de la soude :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \Rightarrow \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$$

$$10^{\text{pH} - \text{pK}_A} = 10^{5,05 - 4,75} = 2; \quad \text{Ainsi: } V_B = \frac{2C_A V_A}{3C_B} \quad \text{D'où: } V_B = 20 \text{ cm}^3$$

2)-Les concentrations des différentes espèces chimiques présentes

dans la solution: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,12 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{10^{-2} \cdot V_B}{30 + V_B} \Rightarrow [\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité: $[Na^+] + [H_3O^+] = [CH_3COO_3^-] + OH^-$

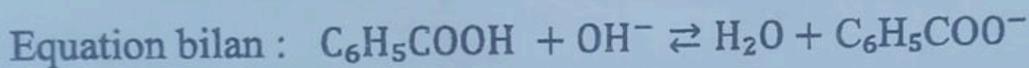
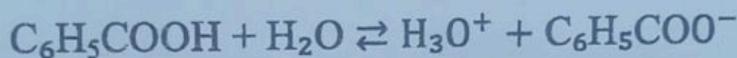
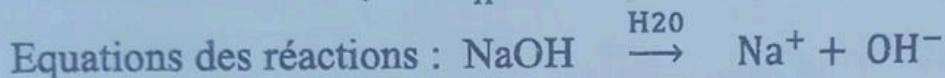
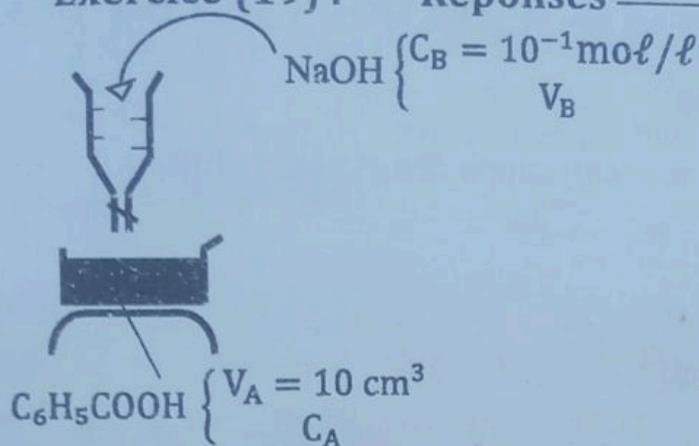
$[OH^-] \ll [H_3O^+] \ll [Na^+] \Rightarrow [CH_3COO_3^-] \approx [Na^+]$

$[CH_3COO_3^-] \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

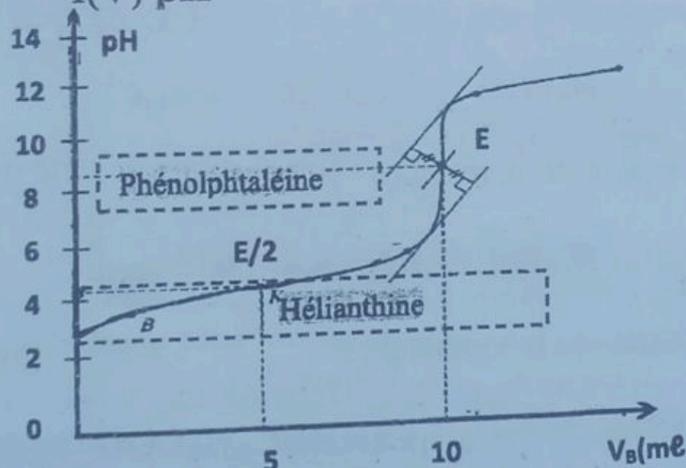
Conservation de la matière: $[CH_3COOH] + [CH_3COO_3^-] = \frac{C_A V_A}{V_A}$

$[CH_3COOH] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice (19) : Réponses



1)-La courbe $P^H = f(V)$ pH



2)-Les caractéristiques du point d'équivalence :

La méthode des tangentes à la courbe $pH = f(V)$ (voir figure ci-dessu

On a : $V_{B(E)} = 10 \text{ cm}^3$; $pH = 8,45$

-La concentration de l'acide à l'équivalence on a :

$$C_A V_A = C_B V_{B(E)} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{B(E)}}{V_A} \quad \text{D'où : } C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

3)-La valeur de la constante $P^{KA}(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$:

A la demi-équivalence : $P^H = P^{KA}$; $V_{B(1/2E)} = \frac{V_{B(E)}}{2} = 5 \text{ cm}^3$

$V_{B(E)} = 5 \text{ cm}^3 \Rightarrow P^H = 4,2$ D'où : $P^{KA}(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$

La valeur de la constante d'acidité (K_A) :

$K_A = 10^{P^{KA}}$; D'où $K_A(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 6,3 \cdot 10^{-5}$

4)-pour $V_B = 3 \text{ cm}^3$

-calculons les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu :

Inventaire : H_3O^+ , OH^- , Na^+ , $C_6H_5COO^-$, C_6H_5COOH et H_2O .

Pour $V_B = 3 \text{ cm}^3 \rightarrow pH = 3,6$

Alors : $[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[OH^-] = \frac{10^{-4}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [OH^-] = 7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [Na^+] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

-Electroneutralité : $[Na^+] + [H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] + [OH^-]$

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \ll [Na^+] \Rightarrow [C_6H_5COO^-] \simeq [Na^+]$$

$$[C_6H_5COO^-] \simeq 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

-Conservation de la matière : $[C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$

$$[C_6H_5COOH] = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

-Déduisons-en la valeur de P^{KA} : $P^{KA} = P^H - \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$

D'où : $P^{KA}(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$

5)-Choix de l'indicateur coloré: Voir la figure $pH = f(V)$

On constate que la zone de virage de la phénolphaléine contient le point d'équivalence (E). Pour ce dosage, on utilise donc la phénolphaléine.

Exercice (20) : — Réponses

On dispose (5) solutions aqueuses toutes à $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$

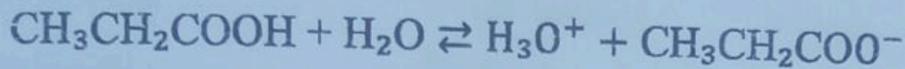
A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; B: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$; C: HCl ; D: NaOH ; E: NaCl .

À température égale à 25°C on a : pH : 2; 3,5; 7; 8,5; 12

1)-Attribuons à chaque solution son pH :

-La solution A :

L'acide propanoïque se dissocie selon l'équation :



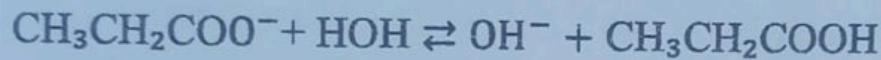
A 25°C , son pH < 7 ; sa concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$

Alors son pH > 2 D'où $\text{P}_A^{\text{H}} = 3,5$

-La solution B :

Cette solution est constituée d'ions Na^+ (passif) et d'ions

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ qui se dissocie selon l'équation :



Cette solution de propanoate de sodium est donc basique,

à 25°C son $\text{P}^{\text{H}} > 7$. Sa concentration $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$ alors son pH < 1

D'où : $\text{P}_B^{\text{H}} = 8,5$

-La solution C :

Equation de dissociation de HCl est totale (acide fort)



Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C = 10^{-2} \text{ mol/l}$; pH = $-\log C = 2$ D'où : $\text{P}_C^{\text{H}} = 2$

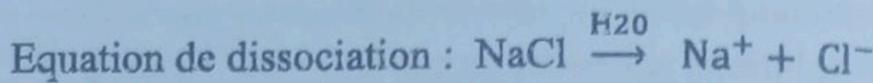
-La solution D :

Equation de dissociation de NaOH est totale (base forte)



Donc : $[\text{OH}^-] = C = 10^{-2} \text{ mol/l}$; pH = $14 + \log C = 12$ D'où : $\text{P}_D^{\text{H}} = 12$

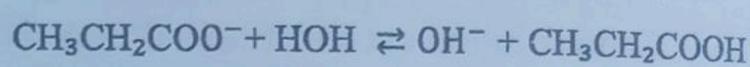
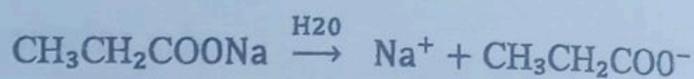
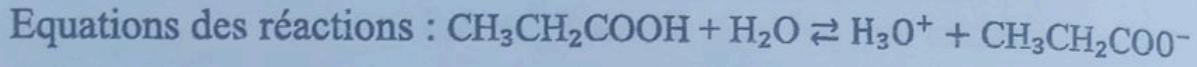
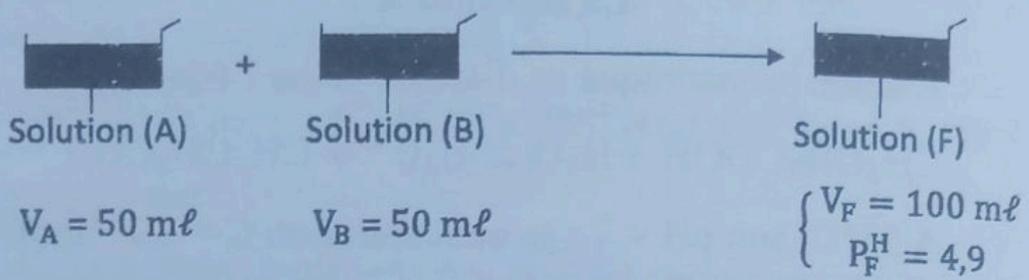
-La solution E :



Les ions Na^+ et Cl^- sont tous passifs, donc l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau n'est pas perturbé : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

La solution de NaCl est alors neutre: à 25°C, $\text{pH} = 7$ D'où : $\text{pE}^{\text{H}} = 7$

2)-



-Recensement des espèces chimiques présentes dans (F):

Espèces ioniques : H_3O^+ ; Na^+ ; OH^- ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$

Espèces moléculaires: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ et H_2O

-Calcul de leurs concentrations :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-5}} \quad [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad [\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Electroneutralité: $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$

$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+] \quad \text{Ainsi: } [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+]$

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Conservation de la matière :

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B}$

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

3)-Le p^{KA} du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$:

$$pK_A = p^H - \log \frac{[CH_3CH_2COO^-]}{[CH_3CH_2COOH]} \quad \text{D'où : } pK_A = p^H$$

$$pK_A (CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-) = 4,9$$

4)- La solution F est une solution tampon car son $p^H = pK_A$ du couple acide/base présent.

Le p^H reste presque invariable lors de l'ajout à F quelques gouttes de C, de D et de E.

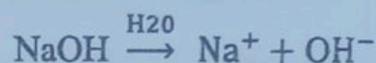
5)-



$$\text{Solution (F) à préparer : } \begin{cases} V_F = 100 \text{ ml} \\ p^H = 4,9 \end{cases}$$

- Nature des solutions à utiliser : Acide faible + Base forte

Equations des réactions : $CH_3CH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH_2COO^-$



Equation bilan : $CH_3CH_2COOH + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3CH_2COO^-$

Aspect tampon (à la demi-équivalence) : $n_D = \frac{1}{2} n_A \Rightarrow V_A = 2V_D$

$$\text{Ainsi : } \begin{cases} V_A + V_D = 100 \\ V_A = 2V_D \end{cases}, \text{ D'où : } V_A = 66,67 \text{ ml} \quad V_D = 33,33 \text{ ml}$$

Exercice (21) : Réponses

a)-



NH_3

+



NH_4Cl



Mélange obtenu

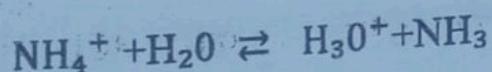
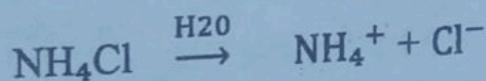
$$\begin{cases} V_B = ? \\ C_B = 10^{-2} \text{ mol/l} \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_S = ? \\ C_S = 10^{-2} \text{ mol/l} \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_T = 100 \text{ ml} \\ pH = 9,4 \end{cases}$$

$$pK_A (NH_4^+/NH_3) = 9,25$$

Equations des réactions : $NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$



Inventaire des espèces chimiques présentes :

-Espèces ioniques : H_3O^+ ; OH^- ; NH_4^+ ; Cl^-

-Espèces moléculaires : NH_3 et H_2O .

• Les volumes des solutions de NH_3 et de NH_4Cl :

$$V_B + V_S = V_T \Rightarrow V_B + V_S = 100$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B}{C_S V_S} \Rightarrow \frac{C_B V_B}{C_S V_S} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} \text{ or } C_B = C_S$$

$$\text{Ainsi: } \frac{V_B}{V_S} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} \Rightarrow 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} = 1,41$$

$$\frac{V_B}{V_S} = 1,41 \Rightarrow V_B = 1,41 V_S. \text{ Il vient: } \begin{cases} V_B = 1,41 V_S \\ V_B + V_S = 100 \end{cases}$$

$$V_B + V_S = 100 \Rightarrow 1,41 V_S + V_S = 100 \Rightarrow 2,41 V_S = 100 \Rightarrow V_S = 41,49 \text{ ml}$$

$$\text{Alors: } V_B = 100 - V_S \Rightarrow V_B = 58,51 \text{ ml}$$

b) calculons les concentrations des espèces chimiques en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_S}{V_T} = \frac{C_S V_S}{V_B + V_S} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

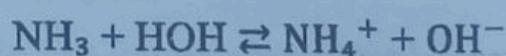
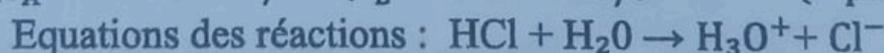
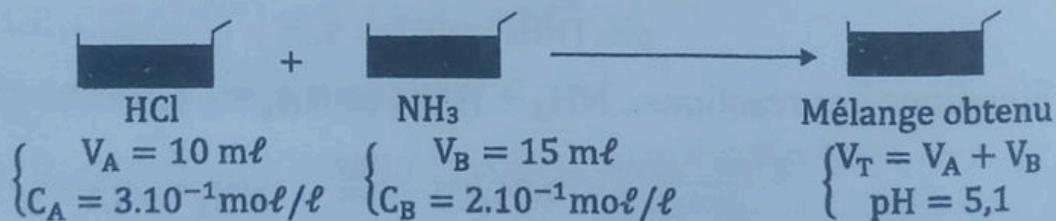
$$\text{Electroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

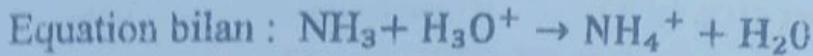
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \simeq [\text{Cl}^-] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Conservation de la matière: } [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{n_B}{V_T} + \frac{n_S}{V_T}$$

$$\text{Ainsi: } [\text{NH}_3] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_S} \Rightarrow [\text{NH}_3] = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Exercice (22) : Réponses





a)-Inventaire des espèces chimiques présentes en solution :

-Espèces ioniques : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+

-Espèces moléculaires : NH_3 et H_2O .

Calcul de leurs concentrations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

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

Ainsi : $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

Conservation de la matière : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$

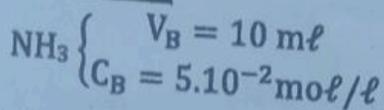
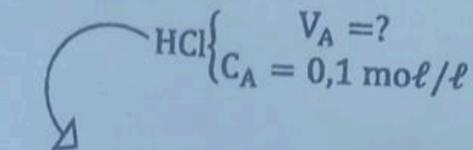
$$[\text{NH}_3] \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

b)-Déduisons-en la valeur de la constante K_A du couple acide-base :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

D'où : $K_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 5,3 \cdot 10^{-10}$

c)-

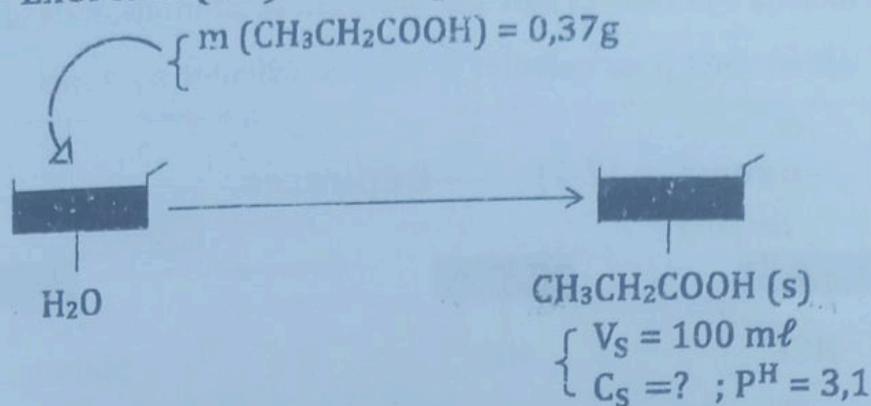


-Calcul du volume V_A de HCl:

A la demi-équivalence : $\eta_A = \frac{1}{2} \eta_B \Leftrightarrow 2C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{2C_A}$

D'où : $V_A = 2,5 \text{ ml}$

Exercice (23) : — Réponses —



1) La concentration de la solution (s) :

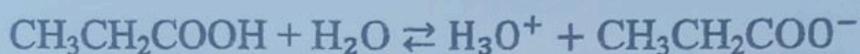
$$C_S = \frac{n_S}{V} = \frac{m_S}{M(S) \times V} \Rightarrow C_S = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

2) Déduisons-en que l'acide propanoïque est un acide faible :

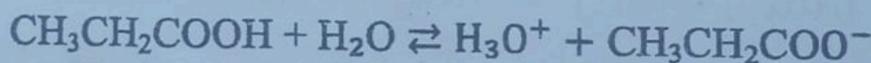
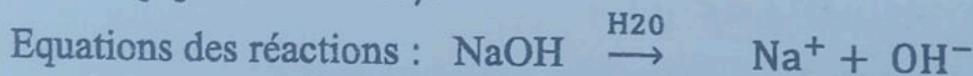
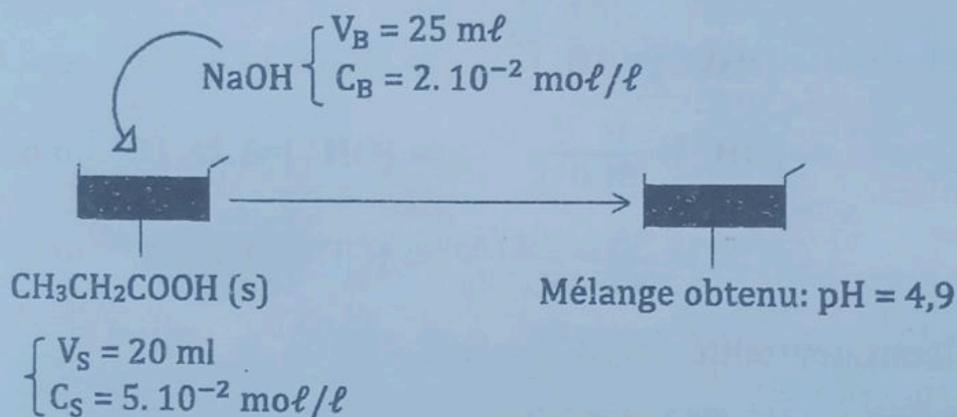
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$C_S \neq [\text{H}_3\text{O}^+]$, donc $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ est un acide faible

Equation d'ionisation de l'acide dans l'eau



3)



Déduisons-en le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$:

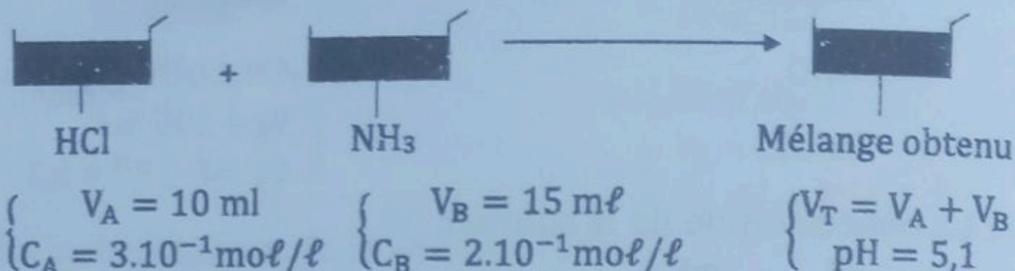
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B}{C_S V_S - C_B V_B} \Rightarrow \text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{C_B V_B}{C_S V_S - C_B V_B}$$

D'où : $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) = \text{pH} = 4,9$

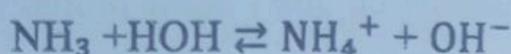
NB : vous pouvez utiliser une autre manière, en recensant les espèces chimiques

présentes dans la solution et calculer leurs concentrations, puis utiliser la relation d' Henderson pour calculer le pK_A ou calculer K_A après pK_A .

Exercice (24) : Réponses



Equations des réactions : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$



Equation bilan : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

Inventaire des espèces chimiques présentes en solution:

H_3O^+ , OH^- , Cl^- , NH_4^+ , NH_3 et H_2O

a)-Les concentrations des espèces chimiques présentes dans

la solution: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\eta_A}{V_T} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

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

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière : $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{\eta_B}{V_T}$

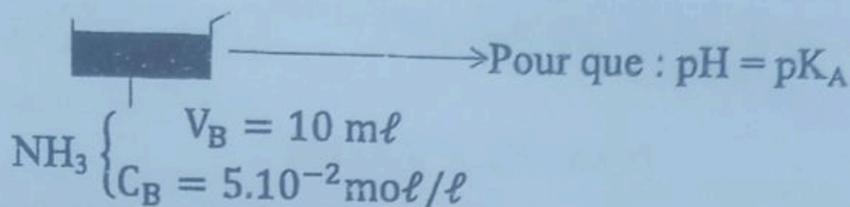
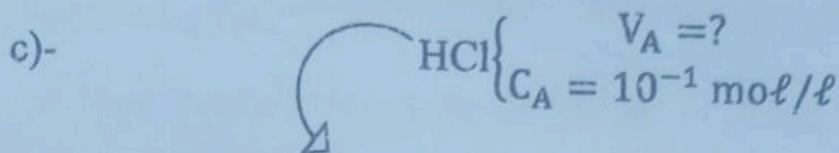
$$[\text{NH}_3] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - [\text{NH}_4^+] = 0 \text{ mol/l} !$$

Ainsi : $[\text{NH}_3] = 1,2 \cdot 10^{-1} - ([\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])$; $[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{D'où : } [\text{NH}_3] \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

b)-La valeur du pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $pK_A = -\log K_A$

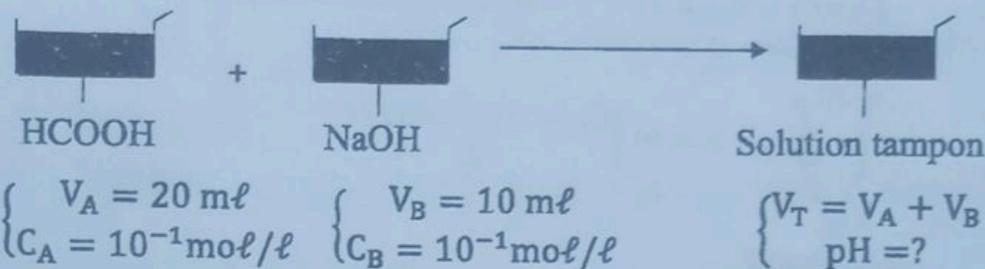
$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]} = 5,3 \cdot 10^{-10} \quad \text{D'où : } pK_A (NH_4^+/NH_3) = 9,28$$



$pH = pK_A$, on a une solution tampon : $\eta_A = \frac{1}{2} \eta_B \Rightarrow \eta_B = 2\eta_A \Leftrightarrow$

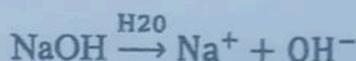
$$C_B V_B = 2C_A V_A \Rightarrow V_A = \frac{C_B V_B}{2C_A} \quad \text{AN : } V_A = 2,5 \text{ cm}^3$$

Exercice (25) : — Réponses



$$K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Equations des réactions : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$



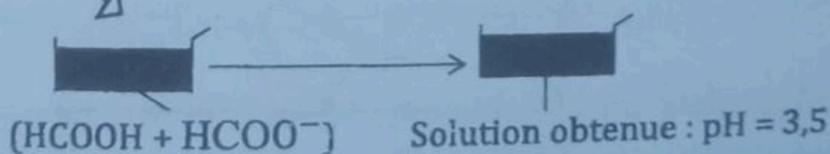
Equation bilan : $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCOO}^-$

a)- Le P^H de la solution tampon:

La solution étant tampon, alors $P^H = pK_A$

Ainsi : $pK_A = -\log K_A$, $pK_A = 3,8$ D'où : $P^H = 3,8$

Autrement : $P^H = pK_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}$, Ainsi : $P^H = 3,8$



Equation bilan : $\text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$

- Le volume de solution d'acide chlorhydrique:

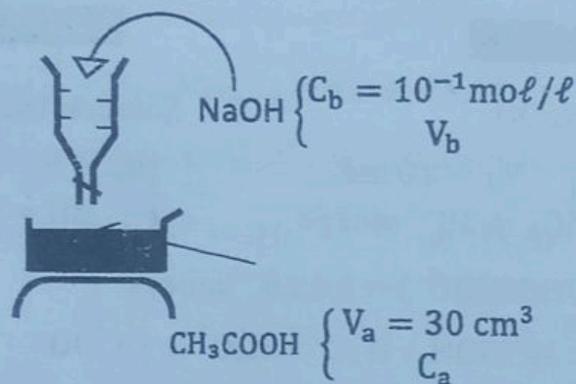
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A - C_B V_B + C_A V_A}$$

Ainsi : $\frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A - C_B V_B + C_A V_A} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$, On a : $\frac{1 - 10^{-1} V_A}{1 + 10^{-1} V_A} = \frac{1}{2}$

D'où : $V_A = 3,33 \text{ cm}^3$

NB : pour trouver le volume V_A , on peut encore utiliser la méthode en calculant la concentration des espèces chimiques présentes en solution de là on tire le volume V_A de HCl.

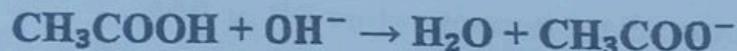
Exercice (26) : — Réponses



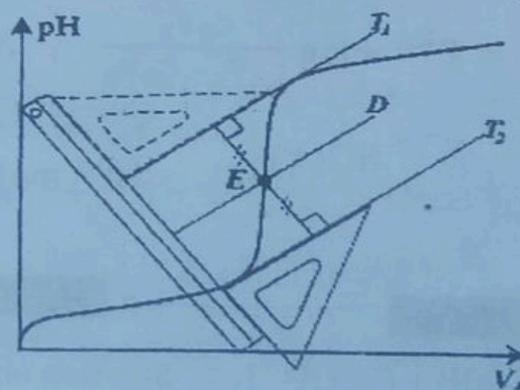
Equations des réactions : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$



1)-Equation de la réaction responsable des variations du pH :



2)-La courbe du pH en fonction du volume V_b



3)a- Déduisons de la courbe une valeur approchée de la concentration:

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} \quad V_{bE} = 30 \text{ml} \quad \text{D'où : } C_a = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

b)-Déduisons de la courbe le P^{KA} du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:

$$V_{(\frac{1}{2}bE)} = \frac{V_{bE}}{2} = 15 \text{ml} \quad \text{Or : } V_{(\frac{1}{2}bE)} \rightarrow P^{KA} \quad \text{Ainsi : } \text{pH}_{(\frac{1}{2}E)} = P^{KA} = 4,8$$

4)- $V_b = 20 \text{ml}$, $\text{pH} = 5,0$

Inventaires des espèces chimiques:

H_3O^+ , OH^- , Na^+ , CH_3COO^- , CH_3COOH et H_2O

-Calculons leurs concentrations: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \Rightarrow [\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

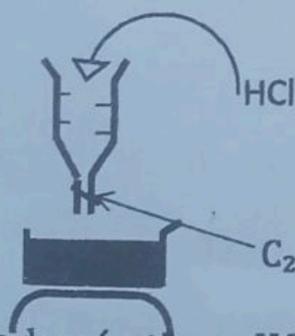
Electroneutralité:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière:

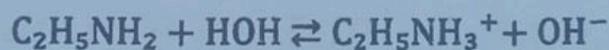
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice (27) : — Réponses —



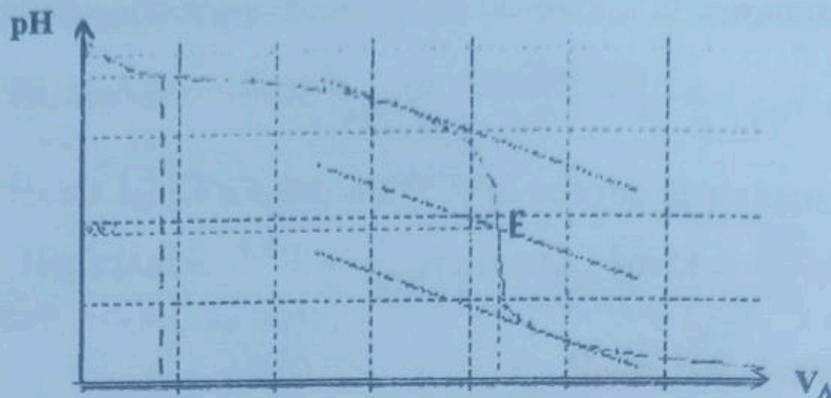
$$C_2H_5NH_2 : \begin{cases} V_B = 30 \text{ cm}^3 \\ C_B = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \end{cases}$$

Equations des réactions : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$



Equation bilan : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

1)-La courbe de variation du pH en fonction du volume de la solution d'acide versé :



2)-Déduisons-en le pH au point de demi-équivalence : $V_a(\frac{1}{2}E) = \frac{V_a E}{2} = 9 \text{ ml}$

Ainsi, ce volume correspond au $\text{pH}(\frac{1}{2}E) = 10,8$.

3)-Les concentrations molaires volumiques des différentes espèces au point de demi-équivalence :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Conservation de la matière : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

4)-Définition de la constant d'acidité (K_A): $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$

Ainsi: $K_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 1,41 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$

-Son p^{K_A} : $\text{p}^{K_A} = -\log K_A$; D'où: $\text{p}^{K_A}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10,8$

$\text{p}^{K_A}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) > \text{p}^{K_A}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$

Alors la monoéthylamine est la base la plus forte.

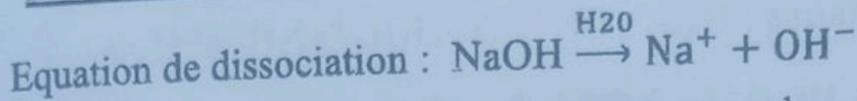
Exercice (28) : — Réponses

(4) solutions de mêmes concentration molaire volumique : $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

A : NaOH ; B : NH_4Cl ; C : NaCl et D : NH_3

1)- Complétons le tableau :

-Etude de la solution A :

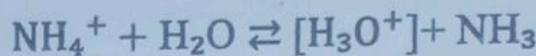


$[\text{NaOH}] = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Produit ionique de l'eau: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Ainsi, $\text{P}^{\text{H}}_{\text{A}} = 12$. La solution A est contenue dans le flacon n°3.

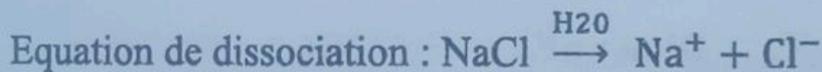
-Etude de la solution B :



B est un acide, son $\text{P}^{\text{H}} < 7$ or $5,5 < 7$ donc $\text{P}^{\text{H}}_{\text{B}} = 5,6$

La solution B est contenue dans le flacon n°4.

-Etude de la solution C :



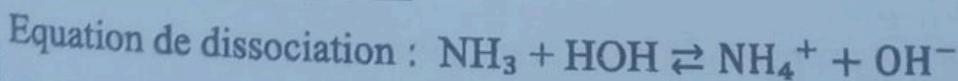
Les ions Na^+ et Cl^- sont indifférents (inertes), ils ne peuvent pas perturber la réaction d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ à 25°C $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{P}^{\text{H}}_{\text{C}} = 7$

Autrement dit : le P^{H} de l'eau n'est pas modifié.

La solution C est contenue dans le flacon n°1.

-Etude de la solution D :



NH_3 est une base faible, son P^{H} est donc supérieur à 7. Or $10,6 > 7$;

Ainsi, $\text{P}^{\text{H}}_{\text{D}} = 10,6$. La solution D est contenue dans le flacon n°2.

D'où le tableau :

Flacon n°	1	2	3	4
pH	7	10,6	12	5,6
Solution	C	D	A	B

2)-Flacon n°4 \rightarrow $P^H = 5,6$; **B** : NH_4Cl

-La concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la

Solution : Inventaires : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; NH_4^+ ; NH_3 et H_2O

$$[H_3O^+] = 10^{-P^H} \Rightarrow [H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [OH^-] = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Cl^-] = [NH_4Cl] = C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Neutralité électrique : } [NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

$$[NH_4^+] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Conservation de la matière : } [NH_3] + [NH_4^+] = C$$

$$[NH_3] = C - [Cl^-] - [OH^-] + [H_3O^+] ; \quad [NH_3] \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{-Déterminons } K_A \text{ et } P^{KA} : K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$\text{D'où : } K_A (NH_4^+ / NH_3) = 6,25 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Ainsi : } P^{KA} = -\log K_A ; \quad \text{D'où : } pK_A (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$$

- Le pourcentage α d'ions ammoniums transformés en molécule

$$\text{d'ammoniac : } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{CA} = \frac{[NH_3]}{CA} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} ; \quad \alpha = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

3)-On dilue 10 fois B, $pH = 6,1$

$$\text{-La nouvelle valeur de } \alpha' : \alpha' = \frac{[H_3O^+]'}{C'} ; [H_3O^+]' = 10^{-P^{H'}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} ;$$

$$C' = \frac{C}{10} = \frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{Ainsi : } \alpha' = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\bullet \alpha' > \alpha$$

• Effet de la dilution :

Elle facilite la dissociation et elle augmente le degré de dissociation.

Exercice (29) : — Réponses

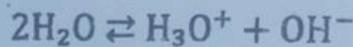
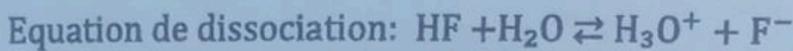
1) Calcul de $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $n(\text{OH}^-)$: $V=150 \text{ cl}$

• $n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V$ or $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

• $n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \times V$ or $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$ à 25°C Ou: $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Utiliser les relations ci-dessus pour répondre aux questions précédentes.

2) HF : $\begin{cases} \text{pH} = 2,6 \\ C_A = 10^{-2} \text{ mol/l} \end{cases}$



Inventaire: H_3O^+ ; OH^- ; F^- ; HF et H_2O

- Calcul de K_A et $\text{p}K_A$: $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$; $\text{p}K_A = -\log K_A$

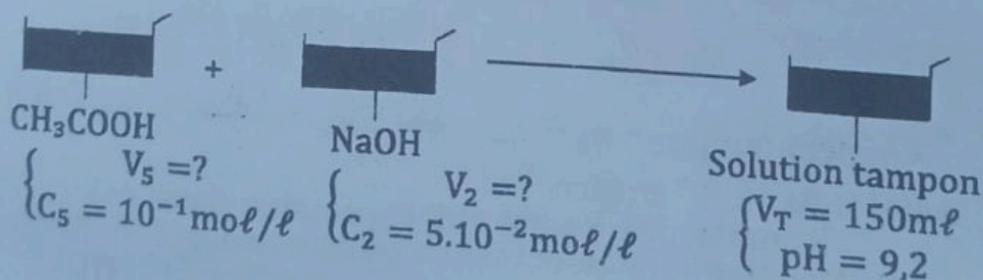
Exercice (30) : — Réponses

On dispose $V=1\text{l}$ de chacune des solutions suivantes :

HCl :		$\begin{cases} C_1 = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ V_1 = ? \end{cases}$	 Solution tampon $\begin{cases} V_T = 150 \text{ ml} \\ \text{pH} = 9,2 \end{cases}$
NaOH :		$\begin{cases} C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\ V_2 = ? \end{cases}$	
NH_3 :		$\begin{cases} C_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\ V_3 = ? \end{cases}$	
NH_4Cl :		$\begin{cases} C_4 = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ V_4 = ? \end{cases}$	
CH_3COOH :		$\begin{cases} C_5 = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ V_5 = ? \end{cases}$	
CH_3COONa :		$\begin{cases} C_6 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\ V_6 = ? \end{cases}$	

Indiquons (3) manières précises de fabriquer la solution tampon :

• 1^{ère} manière :



$$V_5 + V_2 = V_T \Rightarrow V_5 + V_2 = 150 (*)$$

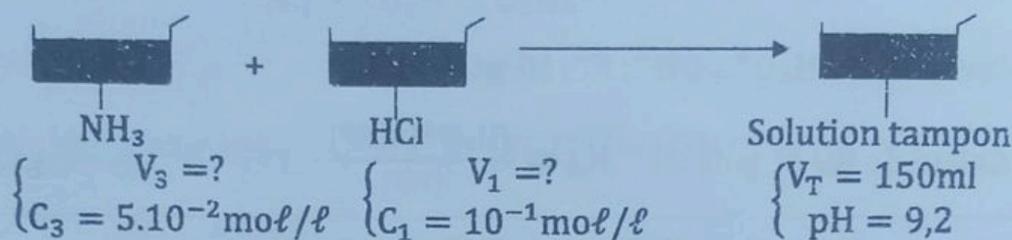
A la demi-équivalence : $z = \frac{1}{2} \eta_5 \Rightarrow 2\eta_2 = \eta_5 \quad V_2 = \frac{C_5 V_5}{2C_2} \Rightarrow V_2 = V_5$

Remplaçons V_2 par son expression dans (*) :

$$V_5 + V_2 = 150 \Rightarrow 2V_5 = 150 \quad \text{D'où : } V_5 = 75 \text{ ml ; Ainsi : } V_2 = 75 \text{ ml}$$

Pour fabriquer cette solution tampon on peut mélanger 75ml de CH_3COOH de $C_5 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ avec 75ml de NaOH de $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

•2^{ème} manière :



$$V_3 + V_1 = V_T \Rightarrow V_3 + V_1 = 150 (*)$$

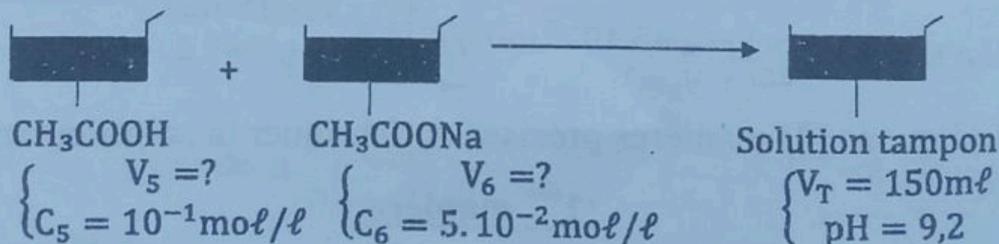
A la demi-équivalence : $1 = \frac{1}{2} \eta_3 \Rightarrow 2\eta_1 = \eta_3 \quad V_1 = \frac{C_3 V_3}{2C_1} \Rightarrow V_1 = 0,25V_3$

Remplaçons V_1 par son expression dans (*) :

$$V_3 + V_1 = 150 \Rightarrow 1,25V_3 = 150 \Rightarrow V_3 = 120 \text{ ml ; } V_1 = 30 \text{ ml}$$

On peut mélanger 120ml de NH_3 de $C_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ avec 30 ml HCl de $C_1 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ pour fabriquer cette solution tampon.

•3^{ème} manière :



$$V_5 + V_6 = V_T \Rightarrow V_5 + V_6 = 150 (*)$$

•Aspect tampon : $\eta_5 = \eta_6 \Leftrightarrow V_5 = \frac{C_6 V_6}{C_5} \quad V_5 = 0,5V_6$

Remplaçons V_5 par son expression dans (*) :

Il vient : $0,5V_5 + V_5 = 150$ D'où : $V_5 = 100 \text{ ml}$ Alors : $V_6 = 50 \text{ ml}$

Cette solution peut être fabriquée en mélangeant 100 ml de CH_3COOH de $C_5 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ avec 50 ml de CH_3COONa de $C_6 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Autres méthodes:

(1)- $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$: La solution conduit à : $V_3 = 100 \text{ ml}$ et $V_4 = 50 \text{ ml}$

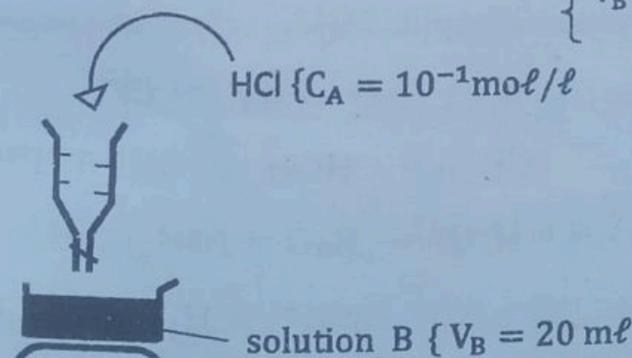
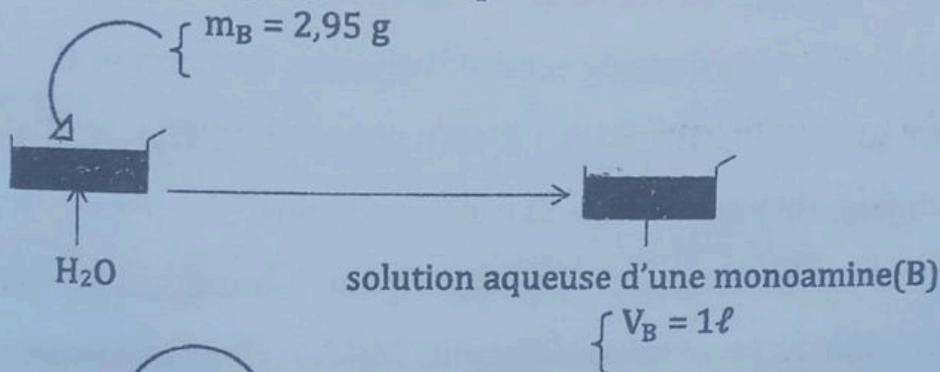
(2)- on fait réagir la solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) avec la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à la demi-équivalence. Soit V_4 le volume de chlorure d'ammonium à prélever et V_2 le volume d'hydroxyde de sodium à verser : $V_4 + V_2 = V_T$

A la demi-équivalence : $(\text{OH}^- \text{ introduit par la base}) = \frac{1}{2} \eta \text{NH}_4^+ \text{ introduit}$

$$C_2 \cdot V_2 = \frac{1}{2} \times C_4 \cdot V_4. \text{ La résolution des (2) équations conduits à :}$$

$$V_2 = 75 \text{ ml (NaOH) et } V_4 = 75 \text{ ml (NH}_4\text{Cl).}$$

Exercice (31) : — Réponses



1) a.) La courbe $\text{pH} = f(V_A)$

M ($V_M = 5 \text{ ml}$ et $\text{pH}_M = 9,8$)

E ($V_E = 10 \text{ ml}$ et $\text{pH}_E = 6$)

-On parle de l'équivalence acido-basique lorsque la quantité de matière d'ions OH^- apportés par la base est égale à celle d'ions H_3O^+ apportés par l'acide ($\text{H}_3\text{O}^+ = \eta\text{OH}^-$).

-La concentration molaire C_B de la solution (B) :

$$\eta_A = \eta_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} \quad \text{D'où : } C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

b.) Donnons la valeur du P^{KA} du couple acide-base :

$$V_{A(E)} = 10 \text{ ml} \rightarrow V_{A(\frac{1}{2}E)} = \frac{V_{AE}}{2} \quad V_{A(\frac{1}{2}E)} = 5 \text{ cm}^3$$

Le point M définit la demi-équivalence on a : $P^H_M = P^{KA} = 9,8$

c.) déterminons la masse molaire M de l'amine B :

$$C_B = \frac{\eta}{V} \text{ or } \eta = \frac{m}{M} \quad C_B = \frac{m_B}{M(B) \cdot V} \Rightarrow M(B) = \frac{m_B}{C_B \cdot V} \quad \text{D'où : } M(B) = 59 \text{ g/mol}$$

-Déduisons-en sa formule brute: $B : \rightarrow R-\text{NH}_2$ avec $R = C_n\text{H}_{2n+1}$

Ainsi : $C_n\text{H}_{2n+1}-\text{NH}_2$; Alors : $M(B) = M(C_n\text{H}_{2n+1}-\text{NH}_2)$

$$M(B) = 14\eta + 17 \quad \Rightarrow \quad 59 = 14\eta + 17 \Rightarrow \eta = 3$$

D'où : la formule brute de B : $C_3\text{H}_9\text{N}$

d)-Déduisons-en la formule semi-développée de l'amine B :

On sait que : $P^{KA}(\text{BH}^+/\text{B}) = 9,8$ correspond à $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, il s'agit N,N -diméthylméthanamine ou triméthylamine.

2.) calculons les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point M ($V_M = 5 \text{ ml}$) :

Equations des réactions : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$



Equation-bilan : $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$

Inventaire : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ et H_2O .

$$M(V_M = 5 \text{ ml et } P^H_M = 9,8)$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-P^H} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$\bullet [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\bullet [\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_M}{V_B + V_M} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Electroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] \approx [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Conservation de la matière: $[(\text{CH}_3)_3\text{N}] + [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] = \frac{C_B V_B}{V_T}$

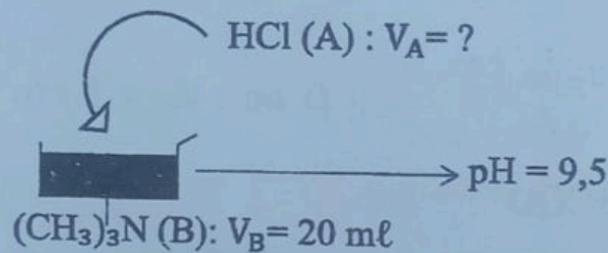
$$[(\text{CH}_3)_3\text{N}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

-Les propriétés caractéristiques de la solution sont :

$$\text{pH} = \text{pK}_A ; \quad [\text{BH}^+] = [\text{B}] ; \quad \eta_A = \frac{1}{2} \eta_B ;$$

Le pH reste quasiment constant lors de l'ajout d'une quantité modérée d'acide fort ou de base forte ou par dilution

3.) Calculons V_A de HCl :



Inventaire : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ et H_2O

$$\text{pH} = 9,5 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{10^{-1} \times V_A}{20 + V_A}$$

Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] \approx [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

$$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] \approx \frac{1 - 10^{-1} \times V_A}{20 + V_A} ; \text{ IL vient : } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \Rightarrow$$

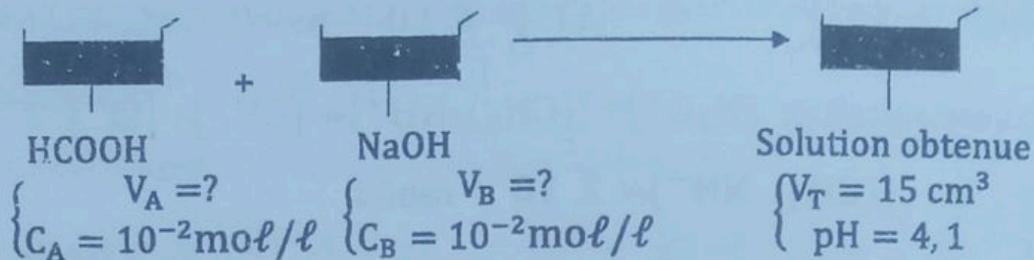
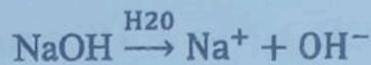
$$\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} \quad \text{On a : } \frac{\frac{1 - 10^{-1} \times V_A}{20 + V_A}}{\frac{10^{-1} \times V_A}{20 + V_A}} = \frac{1}{2} \quad \text{Ainsi : } \frac{1 - 10^{-1} \times V_A}{10^{-1} \times V_A} = \frac{1}{2}$$

$$\text{D'où : } V_A = 6,66 \approx 7 \text{ cm}^3 ; \quad V_A > V_M$$

Oui! Parce que, cet ajout n'a pas provoqué une variation importante du pH.

Exercice (32) : Réponses

1)

Equations des réactions : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$ Equation bilan : $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCOO}^-$ Calcul des volumes V_A et V_B :

$$V_A + V_B = V_T \Rightarrow V_A + V_B = 15 (*)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \quad \text{Ainsi: } \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$$

$$\text{Alors: } \frac{V_B}{V_A - V_B} = 2 \quad \text{Il vient: } V_B = 0,66 V_A$$

$$\text{Il vient: } \begin{cases} V_A + V_B = 15 \\ V_B = 0,66 V_A \end{cases} \quad \text{D'où: } V_A = 9 \text{ cm}^3 \quad V_B = 6 \text{ cm}^3$$

b) $\text{pK}_A (\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$ Inventaire : H_3O^+ ; OH^- ; Na^+ ; HCOO^- ; HCOOH et H_2O

calculons les concentrations des espèces chimiques présentes dans la

$$\text{solution: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow [\text{Na}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

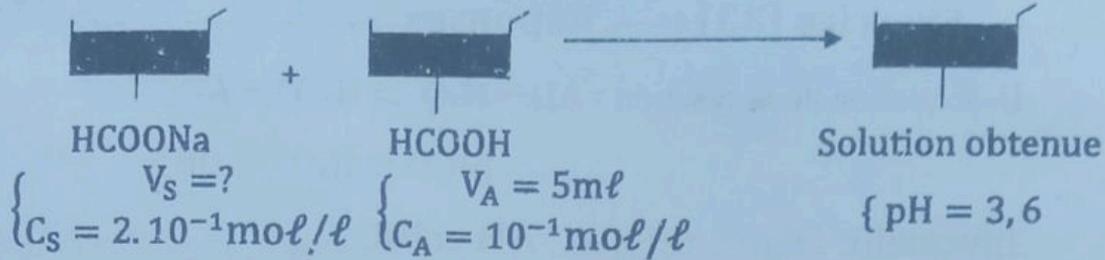
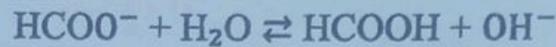
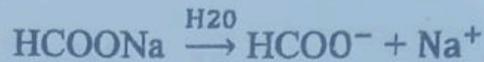
Electroneutralité: $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+]$ Ainsi: $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+]$

$$[\text{HCOO}^-] \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Conservation de la matière : $[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \frac{C_A V_A}{V_T}$

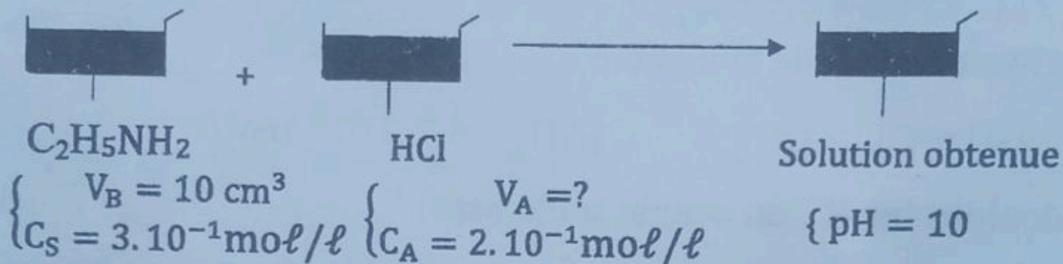
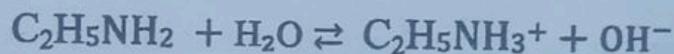
$$[\text{HCOOH}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

C)

Equations des réactions : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$ - Le volume V_S de HCOONa :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_S V_S}{C_A V_A} \quad \text{ainsi,} \quad \frac{C_S V_S}{C_A V_A} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} \quad \text{D'où : } V_S = 1,58 \text{ ml}$$

2)

Equations des réactions : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ a) Equation - bilan : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ b) Calculons la valeur V de HCl :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A}, \quad \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$$

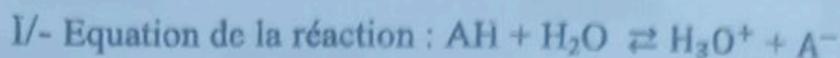
$$\text{pK}_A (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10,8 \quad \text{Ainsi: } V_A = 12,94 \text{ cm}^3$$

c) La valeur de V pour laquelle le pH du mélange serait égal au pK_A :

$\text{pH} = \text{pK}_A$: on est à la demi-équivalence (aspect tampon)

$$\eta_A = \frac{1}{2} \eta_B \Rightarrow 2\eta_A = \eta_B \quad V_A = \frac{C_B V_B}{2C_A} \quad \text{D'où : } V_A = 15 \text{ cm}^3$$

Exercice (33) :— Réponses



Inventaire : H_3O^+ ; OH^- ; A^- ; AH et H_2O

a) Calculons les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$\text{Electroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ Ainsi: } [\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{A}^-] \approx 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Conservation de la matière : } [\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_A$$

$$[\text{AH}] = C_A - [\text{A}^-] \quad [\text{AH}] = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

b) Calculons le pK_A du couple acide/base:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \text{ ainsi: } \text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{D'où : } \text{pK}_A (\text{AH}/\text{A}^-) = 3,8$$

c) Calculons la masse molaire de cet acide carboxylique :

$$n_{\text{AH}} = \frac{m(\text{AH})}{M(\text{AH})} \text{ d'une part, d'autre part } n_{\text{AH}} = C_A \cdot V_A$$

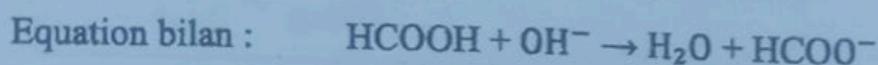
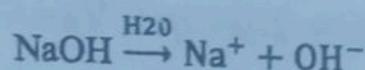
$$\text{Ainsi : } M(\text{AH}) = \frac{m(\text{AH})}{C_A \cdot V_A} \quad \text{D'où : } M(\text{AH}) = 46 \text{ g/mol}$$

-Trouvons sa formule : $M(\text{R-COOH}) = M(\text{AH})$ avec $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

$$\text{Alors : } M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}) = 46 \Rightarrow 14n + 46 = 46$$

D'où la formule de cet acide carboxylique : $n = 0 \rightarrow \text{HCOOH}$

d) Equations des réactions : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$

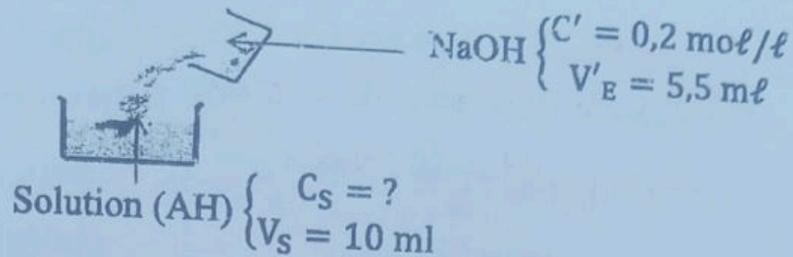


-Le volume de la solution de soude qu'il faut verser pour atteindre

l'équivalence : $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_{B(E)} \quad \text{D'où : } V_{B(E)} = 5 \text{ cm}^3.$

Exercice (34) : Réponses

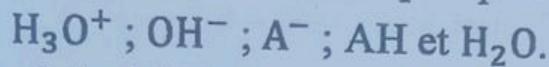
1)-

a) Equation-bilan de la réaction : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$

b) Calcul de la concentration C de la solution S :

À l'équivalence : $n_s = n \Leftrightarrow C_S V_S = C' V'$ D'où : $C_S = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$

2) -Inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution S :



-Calcul de leurs concentrations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ $[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ D'où : $[\text{A}^-] \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$

Conservation de la matière :

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_S \Rightarrow [\text{AH}] = C_S - [\text{A}^-] ; \text{ D'où : } [\text{AH}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

- Déduisons-en le pK_A :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{pK}_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} ; \text{ D'où : } \text{pK}_A = 3$$

3) AH : acide dichloroalcanoïque

a)- $V = 700 \text{ ml}$ $m_S = 11 \text{ g}$

Déterminons la formule brute de AH :

$$C_S = \frac{n}{V} = \frac{m_A}{M_A \cdot V} \Rightarrow M_A = \frac{m_A}{C_S \cdot V} \text{ D'où : } M_A = 143 \text{ g/mol}$$

AH : R-COOH avec $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ainsi : $R = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2$

$$\text{AH} : \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{-COOH} \Rightarrow 14n + 115 = M(A) \Rightarrow n = 2.$$

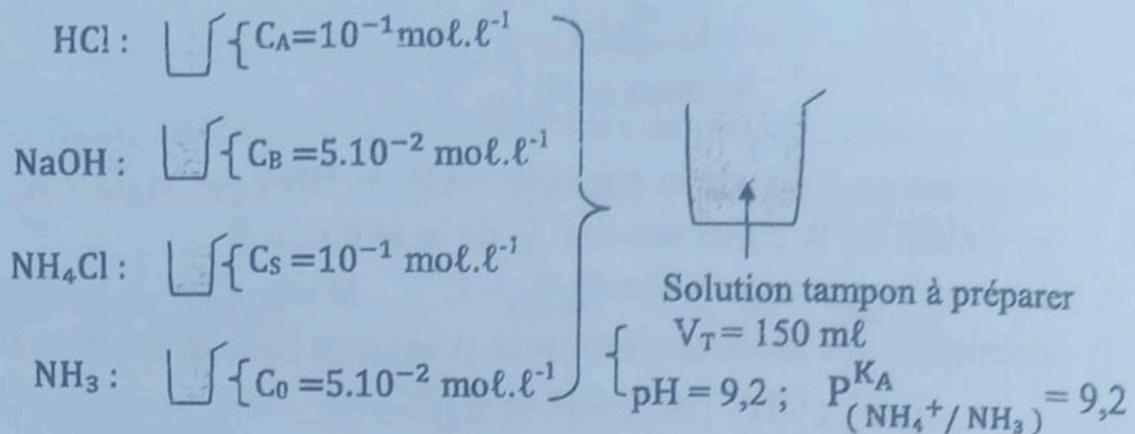
D'où la formule brute de AH est : $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COOH}$.En outre : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{Cl}_2\text{O}_2$ avec $n = 3$ on a : $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$.

b)-Les isomères possibles de AH :

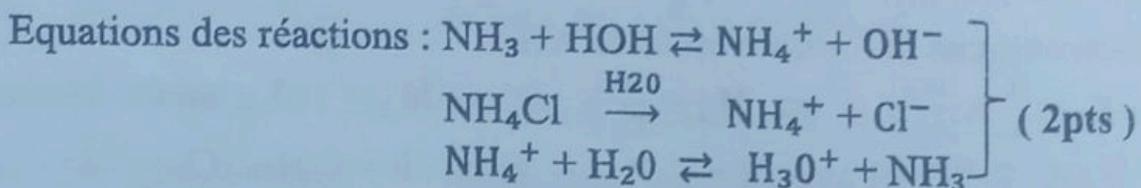
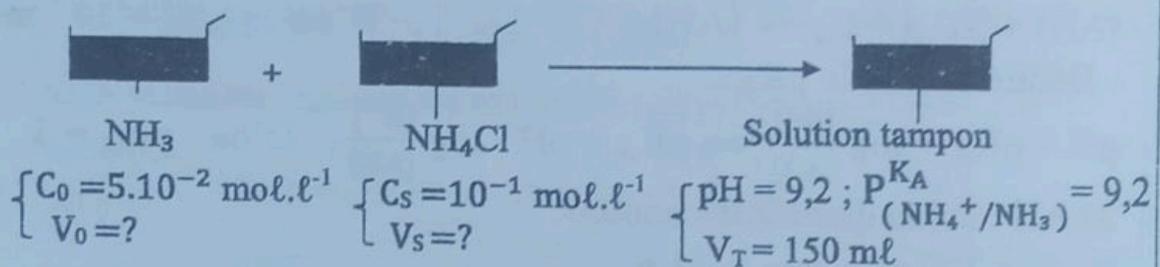
 $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-COOH}$ (acide 2,2-dichloro propanoïque). $\text{CCl}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (acide 3,3-dichloro propanoïque). $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl-COOH}$ (acide 2,3-dichloro propanoïque).

Exercice (35) : — Réponses

On dispose de quatre (4) solutions :



• Précisons la nature et le volume des solutions à utiliser pour préparer la solution tampon :

• 1^{ère} manière:

$$V_0 + V_S = V_T \Rightarrow V_0 + V_S = 150 \text{ (*)}$$

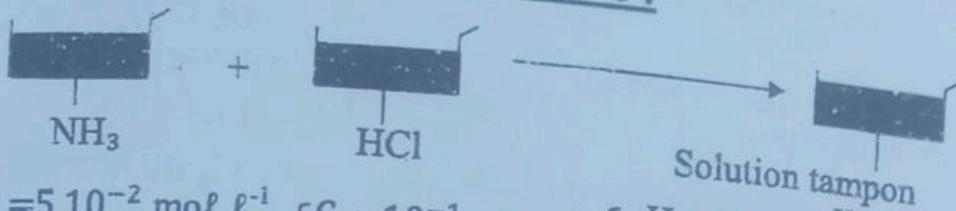
• Aspect tampon: $n_S = n_0 \Leftrightarrow C_S V_S = C_0 V_0 \Rightarrow V_S = \frac{C_0 V_0}{C_S}$ ainsi, $V_S = 0,5 V_0$.

Remplaçons V_S par son expression dans (*):

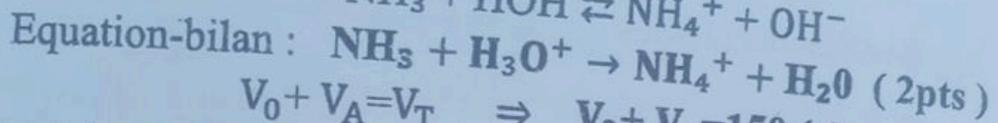
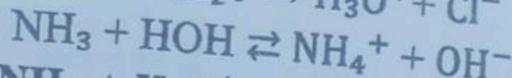
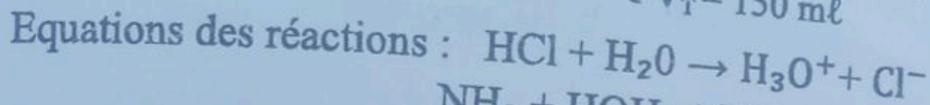
$$\text{Il vient : } 0,5 V_0 + V_0 = 150$$

$$\text{D'où : } \begin{cases} V_0 = 100 \text{ ml} & \text{(3pts)} \\ V_S = 50 \text{ ml} & \text{(3pts)} \end{cases}$$

Cette solution peut être préparée en mélangeant 100 ml de NH_3 de $C_0 = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ avec 50 ml de NH_4Cl de $C_S = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

• 2^{ème} manière :

$$\begin{cases} C_0 = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ V_0 = ? \end{cases} \quad \begin{cases} C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \\ V_A = ? \end{cases} \quad \begin{cases} \text{pH} = 9,2; \quad pK_A \\ (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \\ V_T = 150 \text{ ml} \end{cases}$$



$$V_0 + V_A = V_T \Rightarrow V_0 + V_A = 150 (*)$$

A la demi-équivalence (Aspect tampon) :

$$2n_A = n_0 \Leftrightarrow 2C_A V_A = C_0 V_0 \Rightarrow V_A = \frac{C_0 V_0}{2C_A} \Rightarrow V_A = 0,25V_0$$

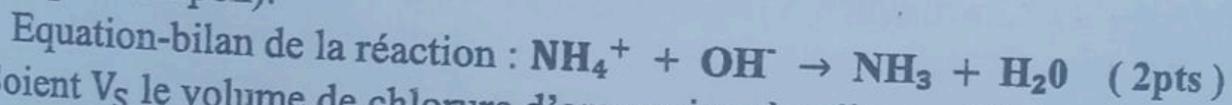
Remplaçons V_A par son expression dans (*) :

$$V_0 + V_A = 150 \Rightarrow 1,25V_0 = 150 \quad \text{D'où : } \begin{cases} V_0 = 120 \text{ ml} & (3\text{pts}) \\ V_A = 30 \text{ ml} & (3\text{pts}) \end{cases}$$

On peut mélanger 120 ml de NH_3 de $C_0 = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ avec 30 ml de HCl de $C_A = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ pour fabriquer cette solution tampon.

• 3^{ème} manière :

• On fait réagir la solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) avec la solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) jusqu'à la demi-équivalence (Aspect tampon).



Soient V_S le volume de chlorure d'ammonium à prélever et V_B le volume d'hydroxyde de sodium à verser :

$$V_S + V_B = V_T \quad (1)$$

A la demi-équivalence : $n(\text{OH}^- \text{ introduits par la base}) = \frac{1}{2} n(\text{NH}_4^+ \text{ introduits})$

$$C_B \cdot V_B = \frac{1}{2} \times C_S \cdot V_S \Leftrightarrow 2 C_B \cdot V_B = C_S \cdot V_S \quad (2)$$

La résolution des (2) équations conduit à :

$$V_B = 75 \text{ ml (NaOH)} \quad (3\text{pts}) \quad \text{et} \quad V_S = 75 \text{ ml (NH}_4\text{Cl)} \quad (3\text{pts})$$

Exercice (36) : Réponses

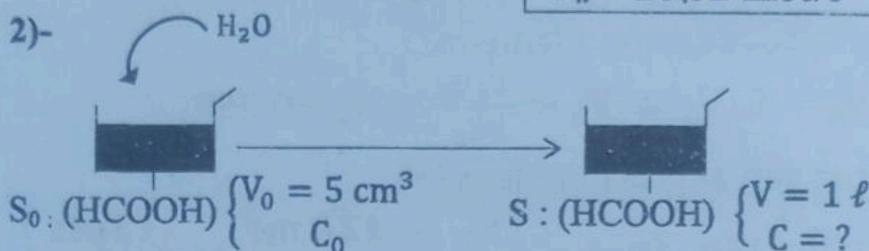
Etiquette du flacon de la solution (S_0) : $\begin{cases} \text{HCOOH} \\ P(\text{HCOOH}) = 80 \% \\ d = 1,18 \end{cases}$

1) Calcul de la concentration molaire volumique C_0 de la solution S_0 :

$$C = \frac{10 \times d \times P(\text{HCOOH})}{M(\text{HCOOH})}$$

Application numérique : $C = \frac{10 \times 1,18 \times 80}{46}$

D'où : $C_0 = 20,52 \text{ mol/l}$ (1pt)



La concentration molaire volumique C de la solution S :

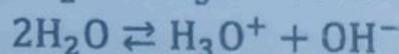
$$n_0 = n_f \Leftrightarrow C_0 V_0 = C V \Rightarrow C = \frac{C_0 V_0}{V}$$

Application numérique : $C = \frac{20,52 \times 5 \cdot 10^{-3}}{1}$

D'où : $C = 102,6 \cdot 10^{-3} = 0,1026 = 0,103 = 10^{-1} \text{ mol/l}$ (0,5 pt)

3)- • Solution S (HCOOH) : $\text{pH} = 2,4$

Equation de la réaction : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$



Recensement des espèces chimiques présentes dans la solution S :

H_3O^+ , OH^- , HCOO^- , HCOOH et H_2O .

Calculons les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l} \quad (0,5 \text{ pt})$$

- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCOO}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-], \text{ ainsi } [\text{HCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (0,5 \text{ pt})$$

- Conservation de la matière :

$$[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = C \Rightarrow [\text{HCOOH}] = C - [\text{HCOO}^-]$$

$$[\text{HCOOH}] = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l ou } [\text{HCOOH}] = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (0,5 \text{ pt})$$

- Déduisons-en le pK_A du couple acide méthanoïque - ion méthanoate :

$$pK_A = -\log K_A ; K_A = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Application numérique :

$$pK_A = -\log 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ D'où : } pK_{A(HCOOH/HCOO^-)} = 3,8 \quad (0,5 \text{ pt})$$

quelques gouttes d'indicateur coloré

4)-



S : (HCOOH)

$$pK_{A(HIn/In^-)} = 5,1$$

$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$: la solution apparaît *rouge* (forme acide)

$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$: la solution apparaît *jaune* (forme basique)

a)- Les valeurs du pH délimitant la zone de virage de cet indicateur :

Equation de la réaction : $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$

$$K_{A(i)} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \Rightarrow \frac{[H_3O^+]}{K_{A(i)}} = \frac{[HIn]}{[In^-]} \text{ ou } \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{A(i)}}{[H_3O^+]}$$

- *Forme acide (rouge)* : $pH < pK_{A(i)} - \log 10$ $pH < 4,1$ (1,5 pts)
- *Forme basique (jaune)* : $pH > pK_{A(i)} + \log 10$ $pH > 6,1$ (1,5 pts)

Autrement :

$$pK_{A(i)} - \log R_1 < pH < pK_{A(i)} + \log R_2$$

$$\text{ou : } pH \in [pK_{A(i)} - \log R_1; pK_{A(i)} + \log R_2]$$

Application numérique : $4,1 < pH < 6,1$

ou : $pH \in [4,1; 6,1]$ (3 pts)

ou : pH

b)- La solution S prendra la couleur rouge. (1 pt)

Exercices d'amélioration

Exercice (1) : Une solution aqueuse d'acide acétique de concentration $C_A = 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égale à 3.

- 1) Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.
- 2) Calculer le coefficient de dissociation.

Exercice (2) : On considère les espèces chimiques suivantes :

C_6H_5-COOH , $HCOO^-$, C_2H_5OH , HF , HCl , F^- , Cl^- , CH_3-NH_2 , $C_6H_5-COO^-$, $CH_3-NH_3^+$, $C_2H_5O^-$, $HCOOH$.

- 1) Préciser leur nom.
- 2) Former tous les couples acide/base possibles.
- 3) Repérer ceux dont l'une des formes acide ou base est forte.

Exercice (3) : a) Définir :

- un couple acide/base,
- un acide et une base selon la théorie de Bronsted, donner des exemples.
- un acide et une base selon la théorie d'Arrhénius, donner des exemples.

b) Quel est l'avantage de la théorie de J.N.Bronsted sur la théorie de S.A.Arrhenius ?

c) Donner trois exemples de couples acide/bases :

- dont les deux formes sont faibles ;
- dont la forme acide est forte ;
- dont la forme basique est forte.

d) Que penser de l'affirmation suivante tirée d'un manuel de chimie organique :
« L'éthanol est un alcool ; c'est aussi un acide. »

e) Quelles analogies peut-on faire entre une réaction acido-basique et une réaction d'oxydoréduction ?

Exercice (4) : Dans une solution d'acide acétique de $pH = 3,9$, 12% des molécules sont ionisées. Calculer le pK_A du couple acide /base.

Exercice (5) : Le nom chimique de l'aspirine est l'acide acétylsalicylique. Calculer le pH d'une solution obtenue en dissolvant 500 mg d'aspirine dans 100 ml d'eau pure.

On donne le pK_A du couple acide/base égal à 4,56.

Exercice (6) : Le pH d'une solution d'acide fluorhydrique est égal 2,6. Déterminer sa concentration initiale sachant que le pK_A du couple HF/F^- est égal à 3,2.

Réponse : $C_A = 1,25.10^{-2} \text{ mol/l}$.

Exercice (7): Le pH d'une solution d'acide acétique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ est égal à 3,4.

Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

En déduire le pK_A du couple acide- base présent.

Exercice (8): Le pH d'une solution à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ammoniac est 10,6

1° Calculer la concentration de toutes les espèces présentes dans la solution.

2° En déduire la constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Exercice (9): a) Quel volume de gaz ammoniac NH_3 faut-il dissoudre dans 300 ml d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$?

• Volume molaire dans les conditions de l'expérience : 24 l.mol^{-1} .

La dissolution se produit sans variation de volume de la solution.

b) La solution obtenue a un pH égal à 11,1.

Calculer la concentration des ions H_3O^+ et OH^- qu'elle contient.

Est-ce une solution acide, basique ou neutre ?

Réponses : a) $0,72 \text{ l}$; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$;

$[\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; solution basique.

Exercice (10): On mesure le pH de 50 ml d'une solution d'éthylamine à

$10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$: on trouve $\text{pH} = 11,3$. On ajoute alors 450 ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le pH : on trouve $\text{pH} = 10,8$.

1) Ecrire l'équation d'ionisation de l'éthylamine.

2) Calculer dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.

3) Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'amine ionisée ?

En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'éthylamine.

Exercice (11): Le pH d'une solution décimolaire d'acide fluorhydrique (HF) est égal 2,6. Calculer la constante d'acidité K_A du couple HF/F^- ainsi que le pK_A .

Exercice (12): Le couple A/B a un $pK_{A1} = 3$; le couple A'/B' a un $pK_{A2} = 6$.

Comparer la force des acides A' et A puis celle des bases B et B'.

Exercice (13): a) Quelles sont les méthodes permettant de déterminer l'équivalence acido-basiques ?

b) définir un indicateur coloré.

c) Qu'appelle-t-on domaine de virage (ou zone de virage) d'un indicateur coloré ?

d) Quel est le critère de choix d'un indicateur coloré pour un dosage ?

e) Quelle est l'importance des indicateurs colorés ?

f) Qu'appelle-t-on réaction prépondérante ?

Exercice (14): 1. Une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCOOH de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égal à 2,4 à 25°C .

- a)-Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
 b)-Calculer la concentration des espèces présentes en solution ; en déduire la constante K_a du couple considéré.
2. On appelle α le degré de dissociation de l'acide méthanoïque noté HA.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles de HA dissociées}}{\text{nombre initial de moles de HA}}$$

- a)-En écrivant la constante d'acidité du couple et l'équation de conservation de la matière, exprimé α en fonction de K_a et de $[H_3O^+]$.
 b)-Pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 6 calculer numériquement α , faire un tableau, puis tracer $\alpha = f(\text{pH})$.
 3. On introduit souvent le coefficient $\beta = 1 - \alpha$.
 a)-Quelle est la signification chimique de β ?
 b)-Tracer le graphe $\beta = g(\text{pH})$ dans le même repère que $\alpha = f(\text{pH})$.
 c)-A quoi correspondent les domaines situés de part et d'autre de la courbe $\beta = g(\text{pH})$? Conclure.

Exercice (15) : a) définir une solution tampon.

- b) Donner les propriétés d'une solution tampon ?
 c) Citer les types de solution tampon que vous connaissez, donnez les caractéristiques de chaque type.
 d) Qu'appelle-t-on pouvoir tampon ?

Exercice (16) : Quelles équations-bilans traduisent l'action, en solution aqueuse :
 - d'un acide fort sur une base forte ;
 - d'un acide faible sur une base forte ;
 - d'un acide fort sur une base faible.

Exercice (17) : Que peut-on dire du pH à l'équivalence :

- de la réaction d'une base forte avec un acide faible en solution aqueuse ?
- de la réaction d'un acide fort avec une base faible en solution aqueuse ?
- de la réaction d'un acide fort avec une base forte en solution aqueuse ?

Exercice (18) : Quel volume de solution de méthanoate de sodium à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ faut-il verser dans 100 cm^3 d'acide méthanoïque à $0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ pour obtenir un mélange de $\text{pH} = 3,6$? Donnée : Pour le couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, $\text{p}K_A = 3,8$.

Exercice (19) : L'acide méthanoïque HCOOH est un acide faible.

- 1)-Quelle est sa base conjuguée ?
 2)-Une solution (S_A) d'acide méthanoïque a un $\text{pH} = 2,4$. Sachant que le $\text{p}K_A$ du couple acide/base conjugués associé à l'acide méthanoïque vaut $3,8$, calculer la concentration molaire volumique C_A de cette solution (S_A) d'acide méthanoïque.

Réponse : 2) $C_A = 0,104 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$

Exercice (20) : On titre un acide faible AH (constante d'acidité K_A) concentration globale C par une base forte comme la soude. Nous posons :

$$x = \frac{[\text{Base}]}{[\text{acide}]} = \frac{[\text{Base}]}{C}$$

1)-Donner l'expression générale de la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de x .

2)-Démontrer que le $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{Cx + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C(1-x) - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$

Exercice (21) : On prépare deux solutions à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, l'une d'un monoacide AH, l'autre d'une monobase B^- . Les pH respectifs sont 3,1 et 10.

1)-Calculer les pK_A du couple AH/A^- et BH/B^- .

2)-Quel est, de AH ou BH, l'acide le plus fort ?

3)-Quelle est, de A^- et B^- , la base la plus forte ?

Réponses : 1) $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[\text{AH}] = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $\text{pK}_A = 5,2$. $[\text{BH}] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[\text{B}^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol/l}$; $\text{pK}_A = 7$

2) AH est plus fort que BH. 3) B^- est plus forte que A^-

Exercice (22) : On dissout $0,1 \text{ mol}$ de chlorure d'ammonium dans 1 litre de solution d'ammoniac à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. on obtient la solution A ; son pH est 9,2.

1)-En déduire le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

2)-Quelle masse de chlorure d'ammonium solide faut-il dissoudre par litre de solution A pour que le pH soit égal à 9.

On admet que le volume reste pratiquement constant pendant la dissolution.

Exercice (23) : On prépare deux solutions à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, l'une d'un acide A_1H et de A_2H . Les pH des solutions de A_1H et de A_2H valent respectivement 4,7 et 3,9.

1° Quel est l'acide le plus fort ?

2° Quelles sont les concentrations de chacune des espèces en solution dans les deux solutions ?

3° En déduire les constantes K_A et pK_A pour ces deux acides.

Exercice (24) : 1° Le pH d'une solution de méthanoate de potassium à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, est égal à 8,6. Calculer le pK_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

2° Le pH d'une solution à $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide propanoïque

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ est égal à 2,7.

Calculer le pK_A du couple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}/\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$.

Exercice (25) : On prépare deux solutions à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, l'une d'un monoacide AH, l'autre d'une monobase B^- . Les pH respectifs sont 3,1 et 10,0.

1° Calculer les pK_A des couples AH/A^- et BH/B^- .

2° Quel est, de AH ou de BH, l'acide le plus fort ?

3° Quelle est, de A^- ou de B^- , la base la plus forte ?

Exercice (26) : On prépare deux solutions à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, l'une d'une base B_1 , l'autre d'une base B_2 .

Les pH des solutions de B_1 et de B_2 valent respectivement 9,8 et 11,2.

1° Quelle est la base la plus forte ?

2° Quelles sont les concentrations de chacune des espèces dans les deux

solutions ?

3° En déduire les constantes K_A et pK_A pour ces deux bases.

Exercice (27): Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est 9,2, celui du couple HS^-/S^{2-} est 13.

1° Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des diverses formes de ces deux couples.

2° L'étiquette d'un flacon porte la mention : « sulfure d'ammonium en solution aqueuse à 20% ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). » cette mention désigne-t-elle les espèces effectivement majoritaires présentes dans le flacon ?

3° En fait, le pH de la solution est égal à 9,2.

Indiquer, sans faire de calcul, les espèces effectivement majoritaires.

Exercice (28) : Pour chacune des solutions figurant dans le tableau suivant, choisir l'une des valeurs proposées pour le pH.

Soluté	Concentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	pK_A	Valeurs proposées Pour le pH			Valeur Choisie
HCOOH	10^{-1}	3,8	5,4	2,4	8,2	
HCOOH	10^{-8}	3,8	4,2	8,0	7,0	
NH_4Cl	10^{-1}	9,2	11,5	5,1	1,0	
C_6H_5COONa	10^{-2}	4,7	3,6	7,0	8,3	

Exercice (29) : On mélange 10^{-2} mol d'acide méthanoïque et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium en solution aqueuse le pH de la solution obtenue est 5,1, le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est 4,8.

La solution préparée est-elle une solution tampon ?

Exercice (30) : On fait barboter un courant d'ammoniac NH_3 dans 100 cm^3 d'une solution aqueuse A de chlorure d'ammoniac à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Quand la dissolution est terminée, on obtient une solution B ; le pH de la solution B est égal à 8,6.

Le volume de la solution B est le même que celui de la solution A.

1° Faire l'inventaire des diverses espèces chimiques présentes dans la solution B. Calculer leurs concentrations molaires (sauf celle de NH_3).

2° Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est 9,2. Calculer la concentration molaire en NH_3 dans la solution B. Quel volume d'ammoniac, mesuré dans les conditions normales, a-t-on dissous dans la solution A pour obtenir la solution B ?

Exercice (31) : Pour préparer une solution tampon de $pH = 8,9$, on mélange 10 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $V \text{ cm}^3$ d'une solution d'ammoniac (NH_3) à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Calculer V sachant que le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,2.

Exercice (32) : 1° Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.

Quel volume de solution d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ faut-il verser dans 50 cm^3 d'éthanoate de sodium à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour obtenir une solution tampon de $pH = 4,2$?

2° Pour préparer un tampon de $\text{pH} = 8,9$, on mélange 100 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammonium à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et $V \text{ cm}^3$ d'une solution d'ammoniac à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer V sachant que le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est égal à $9,2$.

Exercice (33) : Quels volumes de solution 10^{-2} mol/l d'ammoniac et de chlorure d'ammonium faut-il mélanger pour avoir un litre de solution de $\text{pH} = 9,4$? Le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est $9,25$.

Exercice (34) : Extrait BAC- Guinéen-1990 TSM

On réalise un tampon en mélangeant 100 cm^3 d'acide méthanoïque à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et 50 cm^3 de soude à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. La constante K_a du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est égale à $1,6 \cdot 10^{-4}$.

1)-Quel est le pH du tampon ?

2)-Quel volume d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter pour que le pH soit égal à $3,5$? On donne : $\log 1,6 = 0,2$.

Réponses : 1) $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,8$ (demi-équivalence). 2) $V_{\text{HCl}} = 16,66 \text{ cm}^3$.

Exercice (35) : Le couple $\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$, dont le pK_A vaut $6,1$ à 37°C , est l'un des systèmes tampons du sang, dont le pH vaut $7,4$ à 37°C .

1° Sachant que la concentration du dioxyde de carbone dissous est $0,0014 \text{ mol.l}^{-1}$, déterminer la concentration en ions hydrogénocarbonate dans le sang.

2° Déterminer le pH du sang après qu'une réaction a libéré $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions H_3O^+ , en supposant le système fermé (dans cette hypothèse, tout le dioxyde de carbone reste dissous).

3° Dans la réalité, en régime « normal », la concentration en dioxyde de carbone reste constante dans le sang grâce aux échanges gazeux pulmonaires. Déterminer la valeur du pH du sang après qu'il a absorbé $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions H_3O^+ .

Exercice (36) : On dissout dans un volume $V = 2$ litres d'eau pure une masse m de chlorure d'ammonium anhydre NH_4Cl : le chlorure d'ammonium est entièrement dissous et il n'y a pas de variation de volume.

Le pH de la solution obtenue est égal à $5,5$.

Sachant que le pK_A du couple ion ammonium/ammoniac est égal à $9,3$:

1)-Calculer la concentration molaire volumique C de la solution de chlorure d'ammonium.

2)-En déduire la masse m de chlorure d'ammonium anhydre dissoute.

Réponses : 1) $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ 2) $m = 2,13 \text{ g}$.

Exercice (37) : Quelle masse d'éthanoate de sodium anhydre faut-il dissoudre dans 1 litre de solution d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir une solution de $\text{pH} = 3,5$? On négligera la variation de volume pendant la dissolution.

Donnée : Pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pK}_A = 4,7$.

Réponses : $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,517 \text{ g}$

Exercice (38) : Une solution d'acide méthanoïque HCOOH , de concentration molaire volumique égal à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, a un pH égal à 2,4.

1° a) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution.

b) Déterminer la valeur du pK_A du couple acide méthanoïque /ion méthanoate à 0,1 unité près.

2° a) Quel est le volume de solution de méthanoate de sodium, de concentration molaire volumique égale à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, faut-il ajouter à 10 cm^3 de la solution précédente pour obtenir une solution de pH égal à 3,8 ? (Répondre à la question et justifier la réponse sans faire de calculs.)

b) Quelles sont les propriétés de la solution obtenue ?

3° On désire préparer une solution tampon A de $\text{pH} = 4,2$ et une solution tampon B de $\text{pH} = 9,2$. On dispose des solutions suivantes, ayant toutes la concentration molaire volumique $C = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Solutions : - d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$,
 - d'acide chlorhydrique,
 - d'ammoniac,
 - d'hydroxyde de sodium,
 - de benzoate de sodium,
 - de chlorure d'ammonium,

Donner une manière d'obtenir 150 cm^3 de chacune des solutions A et B.

On donne les pK_A des couples acido-basiques suivants :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$: $\text{pK}_A = 4,2$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_A = 9,2$.

(Sujet du Bac C-E, Amiens 1984)

Exercice (39) : Pour préparer une solution de $\text{pH} = 2$ on utilise 1 l de solution de HCl à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ auquel on ajoute une quantité convenable d'acétate de sodium (CH_3COONa), anhydre, cette addition ne modifie pas le volume de la solution, le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est égal à 4,8.

Calculer la masse d'acétate de sodium utilisée.

Réponse : $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 7,38 \text{ g}$.

Exercice (40) : Deux solutions acides ont la même concentration c égale à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

- S_1 est une solution de chlorure d'hydrogène de $\text{pH} = 2,0$.

- S_2 est une solution d'acide méthanoïque de $\text{pH} = 2,9$.

1) En déterminant les concentrations des ions H_3O^+ de S_1 et S_2 , montrez que l'une est une solution d'acide fort et l'autre d'acide faible.

On écrira les équations-bilan des réactions de ces acides, avec l'eau.

2) Vérifier par le calcul que la constante pK_A du couple correspondant à l'acide méthanoïque est égale à 3,7.

3) Soient V_1 et V_2 les volumes d'eau à ajouter à un même volume $V = 10^{-2} \text{ l}$,

respectivement de S_1 et S_2 pour obtenir deux solutions S'_1 et S'_2 de même $\text{pH} = 3,4$. On appellera V'_1 et V'_2 les volumes des solutions S'_1 et S'_2 obtenues. Déterminer V_1 ; V_2 ; V'_1 et V'_2 . Justifier qualitativement que $V'_2 < V'_1$.

(Sujet du Bac C-E Toulouse 1987)

Réponses : $V_1 = 0,24 \text{ l}$; $V'_1 = 0,25 \text{ l}$; $V_2 = 0,073 \text{ l}$; $V'_2 = 0,083 \text{ l} = 83 \text{ ml}$.

Exercice (41) : On se propose de Vérifier par dosage l'étiquetage d'un flacon contenant une solution S_0 d'acide méthanoïque (acide formique). L'étiquette porte les indications suivantes :

- Acide formique,
- 80% en masse,
- Masse volumique de la solution : 1180 g.dm^{-3}
- $M = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$ (masse molaire).

On dilue 200 fois un échantillon du contenu du flacon. On obtient une solution S . On prélève dans un bécher $10,0 \text{ cm}^3$ de la solution S , puis on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine.

On dose alors ce prélèvement au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude), de concentration $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$. Le virage de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume de soude versé égal à $10,3 \text{ cm}^3$.

1° Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lors du dosage.
2° Définir l'équivalence acido-basique.

En déduire la concentration molaire de la solution S .

3° Quelle est la concentration molaire de la solution S_0 ?

En déduire la masse d'acide pur contenue dans un litre de la solution S_0 .

4° Le pourcentage annoncé sur l'étiquette vous paraît-il correct ?

Exercice (42) : 1° Le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, est 10,6.

a)-Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu entre l'ammoniac et l'eau, et calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution (à l'exception de l'eau).

b)-En déduire la valeur de la constante K_A du couple acide/base mis en jeu lors de la réaction de l'ammoniac avec de l'eau.

2° Le pH d'une solution aqueuse de monoéthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ est 11,4.

a)-Répondre aux mêmes questions a) et b) que dans la question 1°.

b)-Dans les deux couples acide/base cités, entre l'ammoniac et la monoéthylamine, quelle est la base la plus forte ? Justifier.

3° On prélève 20 cm^3 de la solution de monoéthylamine précédente.

On y verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique obtenue en dissolvant $1,83 \text{ g}$ de chlorure d'hydrogène gazeux dans 1 l d'eau (on négligera la variation de volume).

a)-Quel sera le volume de solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ? Vous rappellerez la définition de l'équivalence.

On donne les masses molaires atomiques : $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

b)-Tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume de solution d'acide chlorhydrique versé. Il ne sera fait aucun calcul, mais on choisira judicieusement quelques points de référence pour justifier le tracé.

(Sujet du Bac D Canada 1984)

Exercice (43) : 1° On mélange 10 cm^3 d'acide éthanoïque à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ avec 40 cm^3 d'éthanoate de sodium de même concentration : le pH obtenu est 5,4. Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange et en déduire la constante d'acidité K_A .

2° On se propose de chercher expérimentalement la valeur trouvée au 1°. Pour cela, on réalise différentes solutions en mélangeant un volume V_A d'acide éthanoïque à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ avec un volume V_B d'éthanoate de sodium de même concentration.

Les pH des mélanges sont les suivants :

$V_A (\text{Cm}^3)$	10	10	10	20	30	50
$V_B (\text{Cm}^3)$	20	30	40	10	10	10
pH	5,1	5,3	5,4	4,5	4,3	4,1

Représenter graphiquement :

$$\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right).$$

Donner l'équation de la courbe obtenue et en déduire la valeur du $\text{p}K_A$, puis celle de la constante d'acidité.

Exercice (44) : On veut préparer une solution (S) dont le pH soit égal à 10,3. Pour cela on effectue un mélange de deux solutions (S_A) et (S_B) :

(S_A) : solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de molarité $C_A = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$;

(S_B) : solution d'ammoniac NH_3 de molarité $C_B = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Calculer les volumes V_A et V_B de chacune des deux solutions (S_A) et (S_B) à mélanger pour obtenir un volume $V = 200 \text{ cm}^3$ de solution (S).

NB : On rappelle que le $\text{p}K_A$ du couple ion ammonium/ammoniac vaut 9,3.

Réponses : $V_A = 40 \text{ cm}^3$; $V_B = 160 \text{ cm}^3$

Exercice (45) : On a une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa de concentration molaire volumique C. Le pH de cette solution est égal à 8,4. Sachant que le $\text{p}K_A$ du couple acide éthanoïque/ion éthanoate est égal à 4,8, déterminer C. Réponse : $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Exercice (46) : • 1 l d'une solution aqueuse contient 0,1 mol d'acide méthanoïque HCOOH et 0,1 mol de méthanoate de sodium HCOONa .

Son pH est égal à 3,8.

1° Déterminer le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$

2° On dissout 0,4 g d'hydroxyde de sodium dans la solution précédente ; son pH devient égal à 3,9.

Expliquer qualitativement, pourquoi la variation du pH est si faible.

Quelle serait-elle si nous dissolvions la même quantité d'hydroxyde de sodium dans 1 l d'eau pure ?

• 1 l d'une solution tampon contient 0,2 mol d'acide éthanoïque et 0,2 mol d'éthanoate de sodium. Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.

3° Quel est le pH de cette solution ?

4° On verse, dans cette solution une solution d'acide bromhydrique à 1 mol.l^{-1} (HBr est un acide fort) jusqu'à ce que le pH soit égal à 4,5.

Quel volume V (en cm^3) a-t-on versé ?

5° Quel serait le pH si nous avions versé ce volume V de solution bromhydrique dans 1 l d'eau pure ?

Exercice (47) : On dispose de diverses solutions, toutes à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, avec lesquelles on réalise les mélanges suivants.

Indiquer ceux qui constituent des solutions tampons :

- 20 ml de solution d'acide éthanoïque et 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium ;
- 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium et 20 ml d'eau distillée ;
- 20 ml de solution de chlorure d'ammonium et 15 ml de solution d'ammoniac
- 20 ml de solution d'acide chlorhydrique et 10 ml de solution de chlorure d'ammonium ;
- 20 ml de solution d'éthanoate de sodium et 30 ml de solution d'acide nitrique;
- 20 ml de solution d'acide méthanoïque et 7 ml de solution d'hydroxyde de sodium.

Exercice (48) : On mélange 20 ml d'une solution d'ammoniac de concentration $0,3 \text{ mol/l}$ avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,2 \text{ mol/l}$.

Quel volume d'acide chlorhydrique faut-il ajouter à la solution d'ammoniac pour obtenir une solution de $\text{pH} = 9,5$. Le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,2.

On donne : $10^{0,3} = 2$.

Exercice (49) : On réalise un mélange d'une solution A d'acide formique (méthanoïque) et d'une solution B de méthanoate de sodium.

-Volume du prélèvement A : $V_A = 50 \text{ cm}^3$; concentration molaire volumique : $C_A = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

-Volume du prélèvement B : $V_B = 25 \text{ cm}^3$; concentration molaire volumique : $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

1)-a) La solution obtenue a un pH égal à 4,2.

Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques en présence.

b) Montrer que pK_A du couple méthanoïque/méthanoate vaut 3,8.

2) On veut préparer une solution tampon à $pH = 3,8$:

a) Soit en utilisant les solutions A et B précédentes. Calculer les volumes V'_A et V'_B des prélèvements des solutions A et B à mélanger pour obtenir 300 cm^3 de la solution tampon.

b) soit en utilisant la solution A et une solution S d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire volumique $C_S = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Calculer les volumes V''_A et V_S de soude à mélanger pour obtenir 300 cm^3 de la solution tampon.

Réponses numériques : 1)a) $[H_3O^+] = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$;

$[Na^+] = 1,67 \cdot 10^{-2}$; $[HCOO^-] = 1,67 \cdot 10^{-2}$; $[HCOOH] = 0,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

b) $pK_A = 3,8$ 2) a) $V'_A = 250 \text{ cm}^3$, $V'_B = 50 \text{ cm}^3$; b) $V''_A = 200 \text{ cm}^3$; $V''_S = 100 \text{ cm}^3$

Exercice (50): 1) Le pH d'une solution de méthanoate de potassium à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ est égal à 8,6. Calculer le pK_A du couple $HCOOH/HCOO^-$.

2) Le pH d'une solution à $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide propanoïque CH_3-CH_2-COOH est égal à 2,7. Calculer le pK_A du couple : $CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-$.

Exercice (51) : Une solution aqueuse à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ d'un acide carboxylique AH a un pH qui vaut 2,0 à 25°C .

1° Déterminer les concentrations des espèces chimiques contenues dans cette solution. En déduire la constante d'acidité du couple acide/base utilisé ;

l'identifier à partir du tableau suivant :

couple	acide	acide	acide
	chloroéthanoïque ion chloroéthanoate	méthanoïque ion méthanoate	éthanoïque ion éthanoate
pK_A	2,9	3,7	4,7

Ecrire les formules de l'acide et de sa base conjuguée.

2° Quel volume V (en ml) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) à $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à 10 ml de la solution d'acide pour amener son pH à 4,0 ?

Exercice (52) : NB : L'unité utilisée pour la mesure de tous les volumes est le litre.

Les résultats numériques seront donnés avec deux chiffres significatifs.

1) On veut préparer $0,1000 \text{ l}$ d'une solution de pH égal à 4,0.

Pour cela on mélange un volume V_1 d'une solution d'acide méthanoïque de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et un volume V_2 d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pK_A du couple acide méthanoïque/ion méthanoate est égal à 3,8.

a) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ?

Calculer leurs concentrations molaires en fonction de V_1 et V_2 .

b) Calculer V_1 et V_2 .

c) Calculer, en mole, les quantités d'ions méthanoate et de molécules d'acide

méthanoïque présents dans le volume de solution préparée.

2) on verse dans 0,1000 l de la solution ci-dessus un volume V de solution de soude décimolaire.

a) Donner l'équation-bilan de la réaction chimique entre les ions OH^- et les molécules d'acide méthanoïque (on rappelle que cette réaction est considérée comme totale).

b) En déduire, en mole, les quantités d'ions méthanoate et de molécules d'acide méthanoïque dans le mélange après réaction (on exprimera ces deux nombres en fonction de V).

c) Calculer V sachant que le pH après réaction est égal à 4,1.

Que peut-on conclure quant aux propriétés de la solution initiale ?

Réponses numériques: 1) a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$; $[\text{Na}^+] = 0,5V_2$; $[\text{HCOO}^-] = 0,5V_2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{HCOOH}] = V_1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. b) $V_1 = 24 \text{ cm}^3$; $V_2 = 76 \text{ cm}^3$.

c) $n_{\text{HCOO}^-} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$; $n_{\text{HCOOH}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$.

2) b) $n_{\text{HCOO}^-} = 3,8 \cdot 10^{-3} + 10^{-1} V$; $n_{\text{HCOOH}} = 2,4 \cdot 10^{-3} - 10^{-1} V$ c) $V = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,3 \text{ cm}^3$

Exercice (53) : On dispose quatre (4) solutions de même concentration molaire volumique $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

A : solution de soude ; B : solution d'ammoniac ;

C : solution de chlorure d'ammonium ;

D : solution de chlorure de sodium.

On remplit 4 flacons avec ces solutions et on les numérote de 1 à 4 (voir tableau)

Flacon n°	1	2	3	4
pH	5,6	7	10,6	12
Solution				

1-Attribuer une lettre à chaque solution dans le tableau.

2-On prépare 2 l d'une solution tampon en versant une solution de HCl de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et de volume V_1 dans un volume V_2 de la solution du flacon (n°3). Calculer V_1 et V_2 .

3-On prépare 2 l de la même solution en versant un volume V_1 de la solution du flacon (n°3) dans le volume V_2 de la solution du flacon (n°1). Calculer V_1 et V_2 .

Exercice (54) : On dispose d'une solution aqueuse d'acide monochloroacétique de formule $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ dont la base conjuguée est l'ion $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$.

A 20 cm^3 de cette solution, on ajoute progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. On note les résultats expérimentaux suivants, ou V est le volume de soude versé.

V cm^3	0	5	10	15	17	18	18,5
pH	2	2,5	2,9	3,5	3,8	4,2	4,5
	18,9	19,1	19,5	20	21	25	
	5,2	10,4	11,1	11,4	11,7	12,1	

- 1) Ecrire l'équation de la réaction chimique responsable des variations du pH avant l'équivalence.
- 2) Tracer sur du papier millimétrique la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume de soude versé.

Echelles : 1 cm par unité de pH en ordonnée ; 1 cm pour $V = 2 \text{ cm}^3$ en abscisse.

- 3) Déduire de la courbe les valeurs de la concentration molaire de la solution acide ainsi que de la constante pK_A du couple $\text{CH}_2\text{ClCO}_2/\text{CH}_2\text{ClO}_2^-$.
- 4) Pour $V = 15 \text{ cm}^3$ calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimique présentes dans la solution.

Exercice (55) : 1° Une solution aqueuse d'éthanoate de sodium à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH de 8,9. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution et calculer la concentration en ions éthanoate.

2° On mélange 10 cm^3 de la solution précédente avec 10 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH de la solution ainsi obtenue est égal à 3.

- a) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes et calculer la nouvelle concentration en ions éthanoate.
- b) Montrer que cette variation de concentration en ions éthanoate ne peut être due à la seule dilution.

Quelle est, dans ces conditions, la réaction qui peut justifier cette variation ?

- c) Calculer la concentration en acide éthanoïque dans la solution finale et en déduire le pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

Exercice (56) : On dispose dans un bécher de 30 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de formule HCOOH . On neutralise progressivement cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude caustique) de concentration molaire $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$. On obtient le tableau suivant :

Volume V_b de soude en cm^3	0	5	10	15	20	24
pH	2,4	2,9	3,3	3,7	4,0	4,4
	28	30	32	34	36	40
	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

- 1) Tracer directement sur la copie la courbe représentant les variations du pH en fonction de V_b .

Echelles : en abscisse, 1 cm pour 2 cm^3 ; en ordonnée, 1 cm pour l'unité de pH.

- 2) L'acide méthanoïque est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifier votre réponse sans calcul. Ecrire l'équation-bilan du dosage.
- 3) Construire le point d'équation E et en déduire une valeur approchée de la concentration molaire de cette solution acide.
- 4) Déduire de la construction graphique la constante d'acidité du couple acide méthanoïque/ion méthanoate.
- 5) On veut préparer une solution tampon de $\text{pH} = pK_A$ à partir d'une solution

d'acide méthanoïque de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$.

a) 1^{ère} méthode : on ajoute de la soude caustique à l'état solide. Calculer la masse de soude caustique à ajouter à 1 litre de solution acide.

b) 2^e méthode : On ajoute du méthanoate de sodium à l'état solide. Calculer la masse de méthanoate de sodium à ajouter à 1 litre de cette solution acide. On suppose dans les deux cas que l'addition d'une petite quantité d'un solide ne modifie pas le volume de la solution.

Données : masses molaires atomiques : $m(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $m(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $m(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $m(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$.

Réponses numériques : 1) $C_A = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$; 4) $K_A = 1,6 \cdot 10^{-4}$; 5) a) $m = 2 \text{ g}$; b) $m' = 6,8 \text{ g}$.

Exercice (57) : On verse progressivement un volume V_A d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dans $20,0 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse, de monoéthanamine de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

La valeur du pH mesuré en fonction du volume V_A est donnée par le tableau suivant (le volume V_A étant mesuré en cm^3) :

V_A	0	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
pH	11,7	11,5	11,4	11,3	11,2	11,05	10,9	10,7	10,6	10,4	10,1	9,4
	19,0	19,50	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	26,0	28,0	30,0	34,0	
	8,5	6	3,05	2,5	2,3	2,15	2,1	1,9	1,8	1,75	1,70	

1) Tracer la courbe de variation du pH en fonction de V_A (échelles : 2 cm par unité de pH en ordonnée ; 0,5 cm par cm^3 en abscisse).

Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.

2) Déterminer soigneusement les coordonnées du point d'équivalence ; interpréter la valeur du pH à l'équivalence. Déterminer graphiquement le $\text{p}K_A$ du couple acide/base correspondant à la monoéthanamine.

3) Calculer la concentration molaire volumique de la solution étudiée d'acide chlorhydrique.

Réponses numériques : 2) $V_E = 19,4 \text{ cm}^3$; $\text{pH}_E = 6,05$; $\text{p}K_A = 10,75$.

3) $C_A = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice (58) : On dispose d'une solution d'un acide fort A, de concentration molaire $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, et d'une solution d'une base B, de concentration molaire inconnue.

On met dans un bécher un volume $V_a = 10 \text{ cm}^3$ de la solution de B, et on ajoute progressivement la solution de A. On mesure le pH de la solution dans le bécher pour chaque volume v de solution de A ajoutée. On obtient les résultats suivants :

$V (\text{cm}^3)$	0	1	2	3	4	5	6	7
pH	11,0	10,0	9,7	9,4	9,2	9,0	8,7	8,4
	7,5	8	8,5	9,5	10	13	16	18
	8,0	5,3	2,5	2,1	2,0	1,7	1,5	1,4

1) Tracer sur papier millimétré la courbe représentant la variation du pH en fonction de v .

Echelles : 1 cm pour 1 cm^3 ; 2 cm pour 1 unité pH.

2) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence et la concentration molaire de la solution de B. Que peut-on dire de la base B d'après la courbe précédente ?

3) On met dans un bécher 10 cm^3 de la solution précédente de B à laquelle on ajoute deux gouttes d'hélianthine.

On fait couler progressivement la solution de A dans le bécher. Décrire l'évolution de la couleur de la solution contenue dans le bécher, en fonction du volume V de solution de A ajoutée.

L'observation de la couleur de la solution contenue dans le bécher permet-elle une détermination, éventuellement approximative, de la valeur de V correspondant au point d'équivalence ?

La couleur d'une solution contenant de l'hélianthine dépend du pH de cette solution : elle est rouge si $\text{pH} < 3,1$, orange si $\text{pH} > 4,4$ la couleur étant intermédiaire si $3,1 < \text{pH} < 4,4$, et variant progressivement quand le pH passe de 3,1 à 4,4.

La présence de l'hélianthine ne modifie pas le pH de la solution contenu dans le bécher. Réponses numériques: 2) $V_E = 8 \text{ cm}^3$; $\text{pH}_E = 5,4$; $C_B = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $\text{pK}_A = 9,2$.

Exercice (59) : On dispose de deux solutions :

$0,1 \text{ l}$ d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration molaire $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $0,1 \text{ l}$ d'une solution B d'éthanoate de sodium de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, dont le pH vaut 8,9.

On mélange les deux solutions et on obtient un pH de 5,75.

1) Calculer le nombre de moles d'ions éthanoate : a) dans la solution B ;
b) dans le mélange.

Conclure.

2) Calculer le pK_A du couple $\text{CH}_2\text{COOH}/\text{CH}_2\text{COO}^-$:

a) à partir des concentrations molaires dans B ;

b) à partir des concentrations molaires dans le mélange.

Réponses numériques : 1) $n_{A(1)} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$; $n_{A(2)} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$. Réaction totale.

2) $\text{pK}_{A(1)} = \text{pK}_{A(2)} = 4,8$.

Exercice (60) : Les solutions considérées sont supposées toutes à 25°C .

1) On désire préparer une solution S_1 d'acide chlorhydrique de pH égal à 2. Quel volume v de chlorure d'hydrogène, pris à 25°C sous la pression atmosphérique normale, faut-il dissoudre dans le volume $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ d'eau ?

On considère que le volume V_1 reste constant au cours de la dissolution. On donne le volume molaire d'un gaz à 25°C , sous la pression atmosphérique normale : $V_m = 24,5 \text{ l.mol}^{-1}$.

2) On considère d'autre part une solution S_2 d'ammoniac, de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Un pH-mètre indique pour cette solution : $\text{pH} = 10,6$.

Déterminer les concentrations, en mol.l^{-1} , des différentes espèces chimiques

contenues dans cette solution. En déduire les valeurs de la constante d'acidité K_A , puis de la constante pK_A du couple ion ammonium/ammoniac.

3) On ajoute au volume $V_2 = 200 \text{ cm}^3$ de la solution S_2 le volume $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ de la solution S_1 . On obtient une solution S de pH égal à 9,2. Cette valeur confirme-t-elle les résultats précédents ?

Quelle propriété présente la solution S obtenue ? Quelle valeur prend son pH, si on la dilue en lui ajoutant un volume d'eau de quelques centaines de cm^3 ?

Exercice (61) : 1) Quelle masse m d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) doit-on dissoudre dans de l'eau distillé pour obtenir $V = 200 \text{ cm}^3$ d'une solution de concentration égale à $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ en acide benzoïque ?

2) Le pH de cette solution étant de 2,6, calculer les concentrations des différentes espèces en solution.

3) L'acide benzoïque est-il un acide entièrement dissocié ou un acide faible ? Justifier la réponse.

4) On prélève $V_1 = 10,0 \text{ cm}^3$ de cette solution et on lui ajoute $V_2 = 5,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH du mélange obtenu est égal à 4,2. Calculer les concentrations des différentes espèces en solution. Données : $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice (62) : Une solution aqueuse de méthanoate de sodium, entièrement dissocié en ions méthanoate et sodium, de concentration $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égal à 8,2.

1) Recenser la différente espèce en solution.

2) Déterminer leur concentration molaire.

3) Effectuer un classement d'après leurs concentrations, en espèces majoritaires, minoritaires ou ultra-minoritaires.

Exercice (63) : Toutes les solutions sont supposées à la température de 25°C .

1) Une solution S_1 d'hydroxyde de sodium (soude) a un pH égal à 12,0. Calculer la concentration molaire des différentes espèces en solution.

2) Une solution S_2 de chlorure d'ammonium a un pH égal à 5,6 pour une concentration molaire $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

a) Préciser les couples acide-base en équilibre dans cette solution.

b) Calculer les concentrations molaires des différentes espèces en solution.

c) Déterminer le pK_A du couple dont l'acide est l'ion ammonium.

3) On dispose d'une solution S_3 d'ammoniac de concentration molaire $C' = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Quel volume de cette solution faut-il ajouter à $20,0 \text{ cm}^3$ de la solution S_2 de chlorure d'ammonium pour obtenir une solution de pH égal à 9,2 ?

Exercice (64) : Déterminer les volumes V_a d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et V_b d'une solution aqueuse

d'éthanoate de sodium de concentration $C_b = 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ à mélanger pour obtenir 0,75 litre de mélange de $\text{pH} = 5,4$.

Le pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate est pris égal à 4,8.

L'éthanoate de sodium est entièrement dissocié en ions $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$ et $\text{Na}^+_{(aq)}$.

Exercice (65) : Une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire $C = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH de 10,9.

- 1) En déduire la valeur de la constante pK_A du couple ion ammonium/ammoniac.
- 2) Dans $20,0 \text{ cm}^3$ dans cette solution on verse $X \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Ecrire l'équation de la réaction. Quel doit être la valeur de X pour obtenir une solution de $\text{pH} = 9,2$? Quelle propriété possède la solution ainsi obtenue ?
- 3) On reprend $20,0 \text{ cm}^3$ de la solution d'ammoniac.

On y ajoute de la solution d'acide chlorhydrique de façon à obtenir l'équivalence. Comment le pH de la solution se situe-t-il par rapport à 7 ? Justifier votre réponse.

Exercice (66) : On dose un volume $V_b = 20,0 \text{ ml}$ d'une solution aqueuse d'ammoniac à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 0,14 \text{ mol.l}^{-1}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant, où V_a est le volume d'acide versé.

Va (ml)	0	6,0	10,0	12,0	14,0	14,2	14,4	14,5	14,8
pH mesuré	11,1	9,5	9,0	8,6	7,7	7,0	6,5	6,0	5,0
Va (ml)	15,0	15,2	15,6	16,0	18,0	20,0	30,0		
pH mesuré	4,0	3,5	2,8	2,6	2,2	2,0	1,6		

- 1) Ecrire l'équation de la réaction acido-basique
- 2) Tracer la courbe de variation du pH de la solution en fonction de V_a , avec les échelles suivantes : - 0,5 cm pour $V_a = 1 \text{ ml}$ en abscisses ;
- 1 cm pour l'unité de pH en ordonnées.
- 3) Déduire de cette courbe :
 - a) Les coordonnées du point d'équivalence ;
 - b) La valeur du pK_A du couple acide/base conjuguée concerné,
 - c) Calculer la concentration molaire C_b de la solution d'ammoniac.
- 4) Expliquer pourquoi la solution est acide à l'équivalence.

Quelle condition doit remplir l'indicateur coloré utilisé pour ce dosage ?

Exercice (67) : L'ion éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ est un acide dont la base conjuguée est l'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

On dispose de trois solutions aqueuses A, B et C de même concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$: - A est une solution de chlorure de sodium ;
- B est une solution de chlorure d'éthylammonium ;
- C est une solution d'hydroxyde de sodium.

1° Les mesures de pH de ces trois solutions prises dans un ordre quelconque

ont donné les valeurs suivantes : 5,9 ; 7,0 ; 13,0.

En indiquant, sans calcul, les raisons de votre choix, attribuer à chacune des solutions A, B et C la valeur de son pH.

2° On ajoute 100 cm^3 de solution C à 100 cm^3 de solution A. Le pH de la solution obtenue est 12,7.

Montrer que cette valeur de pH permet de conclure à une simple dilution.

3° Maintenant, on ajoute 100 cm^3 de solution C à 100 cm^3 de solution B. Le pH de la solution obtenue est 11,7.

Comparer la quantité n_0 d'ions OH^- apportés par les 100 cm^3 de solution C à la quantité n d'ions OH^- présents dans le mélange.

Peut-on dire qu'il ya eu réaction lors du mélange des solutions B et C ?

Si oui, écrire l'équation de la réaction.

4° Déduire de ce qui précède l'équation-bilan de la réaction d'ionisation de l'éthylamine en solution aqueuse.

Calculer le pK_A du couple ion éthylammonium/éthylamine.

Exercice (68) : L'acide ascorbique ou vitamine C (vendue en pharmacie sous la forme de comprimés), est un acide faible de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, c'est-à-dire $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{H}$ si l'on veut l'écrire sous la forme AH.

1° Quelle est la formule de sa base conjuguée ?

2° Ecrire l'équation-bilan de sa réaction sur l'eau.

Dans la suite de cet exercice, pour simplifier, on pourra représenter l'acide ascorbique par la formule AH.

3° On dissout un comprimé dans 200 cm^3 d'eau distillée : on obtient une solution (1). On prélève 10 cm^3 de (1) que l'on dose avec une solution (2) d'hydroxyde de sodium (soude), de concentration initiale égale à $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré convenable : Le rouge de crésol. Le virage d'un indicateur est obtenu quand le volume de la solution de la soude versé est égal $9,5 \text{ cm}^3$.

Qu'entend-on par indicateur convenable? Sachant que le domaine du virage du rouge de crésol est $[7,2 ; 8,8]$, que peut-on dire du pH à équivalence ?

4° Quelle la quantité d'hydroxyde sodium utilisée pour atteindre l'équivalence ?

En déduire la quantité d'acide ascorbique contenue dans un comprimé et la masse correspondante.

5° Déterminer la concentration de la solution initiale (1).

6° Le pH de cette solution vaut 2,7 à 25°C .

Déterminer la concentration des espèces présentes dans la solution.

En déduire le pK_A du couple acide ascorbique/ion ascorbate.

Connaissant le pK_A de l'acide éthanoïque (4,8).

Préciser lequel des deux acides éthanoïque ou ascorbique, est le plus fort.

Exercice (69) : 1° Dans un laboratoire, une bouteille d'acide chlorhydrique porte une étiquette sur laquelle on peut lire : « Acide chlorhydrique, masse volumique :

1190 kg.m⁻³, pourcentage en masse d'acide pure : 37%, masse molaire moléculaire du chlorure d'hydrogène : 36,5 g.mol⁻¹ ».

On extrait de cette bouteille 4,15 cm³ d'acide, que l'on complète à 500 cm³ avec de l'eau distillée. Montrer que la concentration de cette solution d'acide est 0,1 mol.l⁻¹.

2° Afin de vérifier ce titre, on réalise le dosage de cet acide chlorhydrique par une solution d'amine RNH₂ à 0,032 mol.l⁻¹.

Dans 20 cm³ de cette dernière solution, on verse la solution d'acide précédemment préparée. Le tableau ci-après indique les différentes valeurs de pH en fonction du volume V (en cm³) d'acide versé, les solutions étant à 25° C.

Construire la courbe pH = f(V) sur du papier millimétré.

Va	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2
pH	11,4	11,0	10,7	10,4	10,2	10,1	9,8	9,7
Va	5,4	5,6	6	6,2	6,4	6,6	6,8	7
pH	9,4	9,3	8,75	8,4	6,8	5,6	3,7	3,2
Va	7,5	8	9	10	11	12		
pH	2,75	2,5	2,2	2	1,9	1,85		

3° Déterminer le point d'équivalence et la valeur du pK_A du couple RNH₃⁺/RNH₂; en déduire la concentration de la solution de la solution d'acide utilisée. Cette concentration est-elle effectivement égale à 0,1 mol.l⁻¹ ?

4° A partir des valeurs de la concentration de la solution d'amine et de son pH initial, vérifier la valeur du pK_A déterminé graphiquement.

Exercice (70) : 1° On mélange 40 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,3 mol.l⁻¹ et 60 cm³ d'une solution d'ammoniac à 0,2 mol.l⁻¹.

Le pH de la solution obtenue est égal à 5,1.

Faire le bilan des espèces présentes et calculer leurs concentrations.

En déduire la valeur du pK_A du couple NH₄⁺/NH₃.

2° Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.l⁻¹ faut-il verser dans 100 cm³ d'une solution d'ammoniac à 5.10⁻² mol.l⁻¹ pour que le pH soit égal au pK_A du couple NH₄⁺/NH₃ ?

Exercice (71) : On se propose d'étudier le couple

ion méthylammonium/méthylamine (CH₃-NH₃⁺/CH₃-NH₂), noté BH/B.

Afin d'étudier l'acidité du couple, on procède à la manipulation suivante :

Un volume V_a = 40 cm³ d'une solution de chlorure de méthylammonium (CH₃-NH₄Cl) de concentration C_a = 5.10⁻² mol.l⁻¹ est placé dans un bécher.

On ajoute à l'aide d'une burette graduée, un volume V_b d'une solution de méthylamine (CH₃-NH₂) de concentration C_b = C_a = 5.10⁻² mol.l⁻¹.

On agite et on relève les valeurs du pH. On réalise ainsi onze (11) mélanges successifs dont les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

$V_b(\text{cm}^3)$	5,0	6,3	8,0	10,0	12,6	15,9	20,0	25,2	31,7	39,9	50,2
pH	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6	10,7	10,8

1° Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le premier mélange.

2° Montrer que pour chacun des mélanges, on peut écrire : $\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{V_b}{V_a}$

On supposera par la suite que $\frac{[B]}{[BH^+]} = x$

3° Représenter la courbe $\text{pH} = f(\log(X))$.

Echelle : 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 0,1 unité de $\log(X)$

4° Montrer que l'on peut écrire $\text{pH} = \beta + \alpha \log(X)$ où α et β sont des constantes à déterminer.

5° Déduire les valeurs du pK_A et de la constante d'acidité K_A du couple BH^+/B .

Exercice (72) : Quel doit être le pH d'une solution contenant de l'aide méthanoïque pour que 25% de ce composé y soit à l'état moléculaire ?

Couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$: $\text{pK}_A = 3,8$.

Exercice (73) : Sur l'étiquette d'une bouteille commerciale d'ammoniac, on peut lire :

NH_3 : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Masse molaire : } 17 \text{ g.mol}^{-1} \\ \text{Masse volumique de la solution : } 450 \text{ kg.m}^{-3} \\ \text{Pourcentage en masse de } \text{NH}_3 : 33\% \end{array} \right.$

a) Quel volume de cette solution faut-il prélever pour obtenir 500 ml d'une solution S de concentration $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$?

b) Décrire le mode opératoire pour préparer les 500 ml de S (quelques schémas clairs et annotés sont suffisants).

c) La solution S a un pH égal à 11,1 à 25°C. Calculer les concentrations et les quantités de matière des ions H_3O^+ et OH^- présents dans S.

• Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Réponses: a) $V = 5,72 \text{ ml}$; c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,95 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$; $n_{\text{OH}^-} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Exercice (74) : a) Quelles sont les méthodes permettant de déterminer l'équivalence acido-basiques ?

b) Définir un indicateur coloré.

c) Qu'appelle-t-on domaine de virage (ou zone de virage) d'un indicateur coloré ?

d) Quel est le critère de choix d'un indicateur coloré pour un dosage ?

e) Quelle est l'importance des indicateurs colorés ?

Exercice (75) : Calculer le pH d'une solution d'acide sulfurique à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Sachant que $\text{pK}_A (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2$.

Exercice (76) : a) Une solution d'acide méthanoïque de concentration

$10^{-1} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,5$; montrer avec le minimum de calcul que cet acide est faible.

b) Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.

c) Pour préparer une solution d'acide éthanoïque de concentration $10^{-1} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$, on introduit dans une fiole jaugée un V d'acide pur que l'on complète à 1ℓ ; calculer le volume V d'acide.

On donne : masse volumique d'acide pure éthanoïque : $1,05 \text{ g/cm}^3$.

d) La solution obtenue est diluée 10 fois ; son pH devient égal à 3,4. Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes en solution diluée.

e) En déduire si l'acide est fort ou faible.

Exercice (77) : On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$. On prélève 500 cm^3 de A et on complète 100 cm^3 avec de l'eau distillée ; on obtient une solution B. On prélève ensuite 100 cm^3 de A et on complète avec de l'eau distillée 1000 cm^3 afin d'obtenir une solution C.

a)-Calculer la concentration en acide éthanoïque de chacune des solutions B et C.

b)-Classer qualitativement ces trois solutions A, B, C selon leurs pH respectifs.

c)-Dresser le bilan qualitatif des espèces chimiques présentes dans la solution B sachant que le pH de cette dernière est égal à 3,1.

d)-Calculer le pourcentage des molécules d'acide éthanoïque ionisées dans la solution B ; le comparer aux pourcentages des molécules d'acide éthanoïque ionisées dans la solution A puis dans la solution C.

Exercice (78) : Trois solutions aqueuses ont le $\text{pH} = 2,5$. La 1^{ère} contient $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$ d'acide 1-chloro propanoïque ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$) ; la 2^{ème} $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$ d'acide 2-chloro propanoïque ($\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$) et la 3^{ème} $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$ d'un monoacide AH.

a)-L'acide AH est-il fort ou faible ?

b)-Calculer pour chacune des deux solutions acides chloropropanoïques, les concentrations molaires volumiques des espèces acides et leurs bases conjuguées.

c)-Calculer la constante d'acidité de l'acide 2-chloro propanoïque.

En déduire les pK_A de ces deux (2) solutions. Quel est l'acide le plus fort ?

d)-Le pK_A de l'acide propanoïque a pour valeur 4,9.

Donner deux conclusions relatives à l'influence de la substitution halogénique de la force d'acide carboxylique.

Exercice (79) : On dissout 535 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans de l'eau, de manière à obtenir 1 ℓ de solution.

La mesure du pH de cette solution conduit à la valeur $\text{pH} = 5,1$.

a) Justifier qualitativement le fait que la solution obtenue présente un pH acide.

Exercice (83) : 1° Soit une solution S_1 d'acide chlorhydrique de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH-mètre affiche sensiblement $\text{pH}=1$ à 25°C .

On veut préparer, à partir de S_1 deux solutions S_2 et S_3 ayant respectivement pour concentrations $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

a)-Quel est le matériel utilisé ? comment procède-t-on ?

b)-Quel est le pH de chacune des solutions S_2 et S_3 ? Justifier

2° On recommence la même expérience à partir d'une solution S_1 d'un acide AH de concentration $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH-mètre donne à 25°C les valeurs de pH suivantes :

Solution	S'_1	S'_2	S'_3
pH	2,9	3,4	3,9

a)-En comparant les pH des solutions S_1 et S'_1 , que peut-on conclure sur l'acide AH ?

b)-En utilisant les résultats expérimentaux précédents, donner l'allure des courbes $\text{pH} = f(-\log C)$ pour chacun des deux acides (C étant la concentration molaire des solutions). Préciser cette allure lorsque la dilution augmente, les concentrations des solutions acides devenant très faibles.

Quelle réflexion vous suggère la comparaison de ces deux courbes ?

3° a)-Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution S'_1 d'acide AH.

b)-Sachant que le degré d'ionisation α de l'acide AH est le rapport du nombre de moles d'acide ionisées au nombre de moles d'acide AH mises en solution, calculer sa valeur pour les trois solutions S'_1 , S'_2 , S'_3 . Interpréter qualitativement la variation observée.

Exercice (84) : 1° Une solution aqueuse d'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$, de concentration molaire volumique $C = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, a un pH de 11,8.

Déterminer la proportion des molécules d'éthylamine ayant réagi avec l'eau et la quantité d'éthylamine présente dans 30 cm^3 de cette solution.

2° A 30 cm^3 de cette solution on ajoute 10 cm^3 d'une solution de chlorure d'éthylammonium (le composé solide a pour formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$) de concentration $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH vaut alors 11,0.

Déterminer la concentration molaire volumique de ce mélange en éthylamine ainsi que la quantité d'éthylamine présente dans cette solution. Comparer ce dernier résultat à celui de la question précédente. Quelle réaction s'est produite ?

Exercice (85) : Dans un ballon A, on prépare 500 ml d'une solution d'acide éthanoïque par dissolution de 3 g d'acide pure dans l'eau distillée.

Dans un second ballon B, on prépare 500 ml d'une solution d'éthanoate de sodium par dissolution de $4,1 \text{ g}$ d'éthanoate de sodium pure dans l'eau distillée.

On mélange en suite 60 ml de la solution A à 40 ml de la solution B pour obtenir une solution S dont le pH a pour valeur 4,6.

1° Qu'elles sont la nature et la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution S ?

2° Quel est le pK_A de l'acide éthanoïque ?

3° À 10 ml de la solution A, on ajoute 10 ml d'une solution de soude de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Le pH de ce nouveau mélange sera-t-il inférieur ou supérieur à 7? (justifier la réponse). $H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $Na = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice (86) : Les solutions sont prises à 25°C .

1° On prélève $V_0 = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$; on lui ajoute un volume $V \text{ cm}^3$ d'eau.

a) Soit C la nouvelle concentration de la solution.

Etablir la relation entre C , C_0 , V_0 et V .

b) On mesure le pH des solutions ainsi obtenues pour différentes valeurs de V .

Recopier et compléter le tableau ci-dessous, puis représenter graphiquement

$\text{pH} = f(-\log C)$. (Échelles: 5 cm pour une unité de pH ; 5 cm pour une unité de $\log C$).

$V \text{ (cm}^3\text{)}$	0	10	20	40	60	90	150
pH	2,90	3,05	3,15	3,25	3,30	3,40	3,50
$C \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$							
$\log C$							

c) En déduire l'équation numérique de la courbe.

Cette équation demeure-t-elle valable pour des solutions très diluées ? pourquoi ?

2° a) Calculer les concentrations des différents espèces présentes dans la solution correspondant à l'acide $V = 90 \text{ cm}^3$ d'eau.

b) L'acide éthanoïque étant faiblement dissocié, montrer que la relation :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} \text{ est vérifiée à quelques pour cent près.}$$

c) On admettra que l'égalité précédente est utilisable dans tout le domaine

d'étude. Compte tenu de la réaction : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$,

établir la relation entre le pH, la constante $\text{p}K_A$ et $\log C$. Constater qu'elle est en accord avec l'équation numérique trouvée à la question 1° c).

En déduire la valeur de la constante $\text{p}K_A$.

Exercice (87) : On dissout ensemble, dans de l'eau pure, n_A moles d'acide éthanoïque et n_B moles d'éthanoate de sodium.

La solution S ainsi préparée a un volume total de V litres.

1° Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans la solution S ?

2° On posera : $C_A = \frac{n_A}{V} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$, $C_B = \frac{n_B}{V} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$.

D'autre part, on désigne par K_A la constante d'acidité du couple acide-base correspondant à l'acide éthanoïque.

a) Pour la solution S, trouver l'expression donnant K_A en fonction de C_A , C_B , $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

b) Montrer que si $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables par rapport à C_A et C_B , l'expression trouvée au 2° a) peut s'écrire sous la forme : $K_A \approx [H_3O^+] \cdot \frac{C_B}{C_A}$.

À partir de cette dernière relation, déterminer l'équation de la courbe (D) représentant le pH de la solution S en fonction de $\log \frac{C_B}{C_A}$.

On donne $pK_A = 4,75$ à la température de $25^\circ C$, qui est également celle de la solution S. Tracer la courbe (D) en prenant comme limites pour $\log \frac{C_B}{C_A}$ les valeurs -1 et +1. (Utiliser, pour le tracé de (D), une feuille de papier millimétré où seront portés les axes gradués en $\log \frac{C_B}{C_A}$ et pH).

c) On mélange un volume de 10 ml d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$, à un volume de 40 ml d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de même concentration molaire.

Le mélange ainsi obtenu a un pH égale à 5,40 à la température de $25^\circ C$.

Montrer que la valeur de ce pH est en accord avec les résultats du 2° b).

Exercice (88) : On considère la solution d'un acide faible AH (de volume $V_A = 100 \text{ cm}^3$, de concentration telle que $C_A = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) et de pK_A connu) dans laquelle on verse progressivement un volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium (de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$). On mesure la valeur V de V_B pour laquelle $\text{pH} = pK_a$, ainsi que la valeur V_E de V_B à l'équivalence.

On étudie les comportements de plusieurs acides ; certaines mesures ont donné les résultats suivants :

	Acide	pK_a	$V(\text{cm}^3)$	$V_E(\text{cm}^3)$
1	Méthanoïque	3,8	4,8	
2	Ethanoïque	4,8	5,0	
3	Chloroéthanoïque	2,9	3,7	
4	Dichloroéthanoïque	1,3		

1° Etude des solutions initiales d'acide.

Parmi les encadrements suivants, donner le plus étroit qui soit valable pour le pH de toutes les solutions initiales étudiées : de 0 à 7 ; de 1,3 à 7 ; de 2 à 7.

Justifier.

2° Etude des valeurs V correspondant à la situation $\text{pH} = pK_a$.

a) Quelle est, dans cette situation, la relation entre $[AH]$ et $[A^-]$? Etablir alors la relation (notée (1)) donnant V en fonction de C_A , V_A , V_B et K_A .

b) Pour les trois premiers acides du tableau, montrer que la relation (1) est en accord avec les résultats expérimentaux.

c) Pour le dernier acide, aucune valeur de V n'est portée dans le tableau, la mesure ne pouvant être effectuée.

α) Expliquer, à l'aide des résultats précédents, pourquoi la mesure ne peut être effectuée.

β) Expliquer clairement la situation chimique.

d) Que se passerait-il si les solutions initiales des acides étaient plus concentrées ?

3° Étude de l'équivalence.

a) Pour chacun des acides, déterminer V_E et compléter le tableau.

b) La comparaison entre V et V_E fait apparaître un résultat simple pour un seul des acides. Montrer que l'on pourrait prévoir ce résultat à partir de la relation (1).

À quelles conditions la proposition : « $V = \frac{V_E}{2}$ lorsque $\text{pH} = \text{p}K_A$ » est-elle acceptable ?

Exercice (89) : Toutes les solutions sont à la température de 25°C .

1° a) Quelle masse de cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl faut-il dissoudre pour obtenir 500 cm^3 de solution aqueuse de concentration molaire $c = 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$?

On donne les masses molaires atomiques : $\text{N} = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{H} = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

b) La mesure du pH de la solution précédente donne 5,1.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite lors de la dissolution des cristaux et qui justifie le pH acide mesuré.

Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces en solution.

2° a) On place dans un bécher un volume $V = 20,0 \text{ cm}^3$ de la solution de chlorure d'ammonium de concentration molaire $c = 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$.

Quelle est la quantité d'ions ammonium présente dans ce bécher ?

b) On place dans un second bécher un volume $V' = 5,0 \text{ cm}^3$ de solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $c' = 0,200 \text{ mol.l}^{-1}$. Évaluer la quantité d'ions OH^- présent dans ce second bécher.

c) On mélange le contenu des deux béchers précédents. La mesure du pH du mélange donne 9,2. Déterminer la quantité d'ion NH_4^+ et OH^- dans le mélange. En déduire qu'une réaction a eu lieu lors du mélange. Ecrire son équation-bilan.

Cette réaction est-elle partielle ou pratiquement totale ?

Exercice (90) : Dans le tableau ci-dessous, S_1 et S_2 représentent deux solutions (éventuellement de l'eau distillée). M_1 et M_2 sont les concentrations des deux solutions, V_1 et V_2 leurs volumes respectifs.

Dans la dernière colonne figure le pH du mélange de deux solutions.

	S_1	M_1 (mol.l^{-1})	V_1 (cm^3)	S_2	M_2 (mol.l^{-1})	V_2 (cm^3)	pH
	HCl	0,01	10	KOH	0,02	10	7
	NaOH	0,01	10	H_2O	55,6	B	10,5
	CH_3COOH	0,10	10	NaOH	0,10	C	3,1

Déterminer les volumes A, B et C du tableau précédent et justifier les réponses en faisant à chaque fois un raisonnement détaillé.

Le pK_A du couple $CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$ vaut 2,9.

Exercice (91) : Toutes les solutions sont à la température de $25^\circ C$.

1° Dans de l'eau pure, on fait barboter du chlorure d'hydrogène, puis on ajuste avec de l'eau le volume à 200 cm^3 .

Soit S la solution obtenue. Le pH de cette solution est égal à 3,0. Calculer la concentration des divers ions. Déterminer le volume de chlorure d'hydrogène dissous, mesuré dans les conditions normales de température et de pression.

2° À 10 cm^3 de la solution S, on ajoute 40 cm^3 de solution de chlorure de sodium. Le pH de cette nouvelle solution S_1 est 3,7.

Comparer la quantité d'ions H_3O^+ présents dans les 50 cm^3 de S_1 avec la quantité d'ions H_3O^+ apportés par les 10 cm^3 de S. Interpréter le résultat.

3° À 10 cm^3 de la solution S ; on ajoute 40 cm^3 de solution d'éthanoate de sodium à $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$. Le pH du mélange S_2 obtenu est égal à 6,4

a) Comparer la quantité d'ions H_3O^+ présents dans les 50 cm^3 de S_2 avec la quantité d'ions H_3O^+ apportés par les 10 cm^3 de S.

Interpréter qualitativement le résultat et écrire l'équation chimique correspondante.

b) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ?

c) Déterminer la concentration de chacune d'elles.

Exercice (92) : On dissout 0,017g d'ammoniac NH_3 dans de l'eau, on complète le volume avec de l'eau distillée à 1 litre.

La solution obtenue a un pH égal à 10,1.

1) Montrer que l'ammoniac est une base faible.

2) Calculer les concentrations molaires des espèces présentes dans la solution.

3) Calculer le degré d'ionisation de l'ammoniac.

On donne : masse molaire de l'ammoniac = 17 g/mol .

Exercice (93) : On dispose de deux solutions :

(S_1) : solution de soude Concentration $C_1 = 0,10\text{ mol/l}$.

(S_2) : solution de chlorure d'ammonium Concentration $C_2 = 0,10\text{ mol/l}$; pH = 5,9.

On mélange $V_1 = 100\text{ ml}$ de S_1 avec $V_2 = 100\text{ ml}$ de S_2 .

Le pH du mélange est de 12,4.

1) Calculer le nombre de moles de chacune des espèces présentes dans 100 ml de S_1 .

2) Calculer le nombre de moles de chacune des espèces présentes dans 100 ml de S_2 .

3) Calculer le nombre de moles de chacune des espèces présentes dans le mélange.

4) Peut-on dire qu'il s'est produit une réaction lors du mélange ? si oui laquelle ?

Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

Exercice (94) : On donne : pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate = 4,7.

On dissout dans l'eau de manière à obtenir un litre de solution : une mole d'acide méthanoïque, une mole d'acide éthanoïque et une mole d'hydroxyde de sodium.

La mesure du pH de la solution obtenue conduit à la valeur $\text{pH} = 4,25$.

- 1) Déterminer $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]$.
- 2) Calculer les concentrations molaires des autres espèces chimiques en solution.
- 3) Calculer la constante d'acidité du couple acide méthanoïque/ion méthanoate.

Exercice (95) : On donne les pK_A des couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: 9,2 ;
 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: 4,8.

Une solution (S) est obtenue en mélangeant une solution d'ammoniac et une solution d'acide éthanoïque.

- 1) Représenter sur un axe l'espèce (ou les espèces) qui prédominent suivant le pH du mélange.
- 2) Les espèces CH_3COOH et NH_3 peuvent-elles coexister en grands nombres dans le mélange ? Justifier.

On dissout maintenant 0,10 mole d'acide éthanoïque et 0,10 mole d'ammoniac dans de l'eau. Le volume de la solution obtenue est $V = 1$ litre, le pH est égal à 4,25.

Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans le mélange.

Classer ces espèces en espèces majoritaires, minoritaires et ultra-minoritaires.

Exercice (96) : 1) Une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $C = 0,10 \text{ mol/l}$ a un pH égal à 8,9.

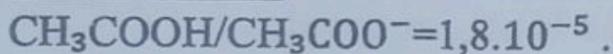
Faire l'inventaire et calculer les concentrations molaires des espèces chimiques en solution.

2) Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol/l}$ a un pH égal à 5,1.

Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes en solution.

Calculer les concentrations de ces espèces.

Exercice (97) : On donne : constante d'acidité du couple



On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration

$C = 0,20 \text{ mol/l}$. On admettra évidemment $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- 1) Etablir la relation $[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 + K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] - K_a \cdot C = 0$
- 2) Résoudre l'équation du second degré obtenue. En déduire le degré d'ionisation de l'acide.

Exercice (98) : On prépare trois solutions S_1 , S_2 et S_3 du même acide noté AH.

La solution (S_1) est de concentration molaire volumique $10^0 C_0$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), la

solution (S_2) est de concentration molaire volumique $10^{-1} C_0$, la solution (S_3) est de concentration molaire volumique $10^{-2} C_0$.

On mesure pour chaque solution le pH à 25°C et l'on trouve respectivement les valeurs (4,25) pour (S_1), (4,75) pour (S_2) et (5,25) pour (S_3).

a) Montrer, à partir de ces données que l'acide est faible.

b) Ecrire l'équation bilan correspondant à la réaction de cet acide avec l'eau.

c) Quelles sont les espèces chimiques présentes dans les solutions ?

Calculer le concentration molaire volumique de chaque espèce chimique présente dans la solution (S_2) sachant que la concentration de celle-ci est de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

d) En déduire la constante d'acidité et la valeur du pK_A du couple acide/base conjuguée.

e) Calculer le coefficient de dissociation de l'acide dans la solution (S_2). Ce résultat est-il en accord avec la conclusion de la question a) ? On rappelle que le coefficient de dissociation est le rapport du nombre de moles d'acide dissocié au nombre de moles d'acide initialement mis en solution.

Dans tout l'exercice, la température des solutions est de 25°C .

A cette température, le produit ionique de l'eau est égal à 10^{-14} .

Exercice (99) : On dispose d'une solution aqueuse d'un acide faible AH.

L'acide réagit sur l'eau suivant une réaction limitée aboutissant à un état d'équilibre : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Le degré d'ionisation de l'acide est α . La constante d'acidité du couple AH/A^- est K_A . On suppose $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

1) Etablir la relation $K_A \approx \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$.

Comment s'écrit cette relation dans le cas où α est négligeable devant 1 ($\alpha \ll 1$) ?

2) « Plus une solution aqueuse acide est diluée, plus le degré d'ionisation de l'acide est élevée ». Etes-vous d'accord avec cette affirmation ?

Peut-on le justifier à partir de la relation établie précédemment ?

Exercice (100) : Une solution d'acide méthanoïque de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ a un $\text{pH} = 2,9$.

1) Ecrire l'équation traduisant l'action de l'eau sur l'acide méthanoïque.

Calculer les concentrations molaires des différentes espèces présentes dans la solution. Calculer la constante d'acidité K_A puis le pK_A du couple.

2) Calculer le degré d'ionisation α de l'acide dans la solution.

Commenter cette valeur.

3) Démontrer que d'une manière générale, on a la relation $\alpha = \frac{1}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_A}}$

4) Reproduire et compléter le tableau suivant :

pH	0	1	2	3	4	5	6
α (%)							

Tracer la courbe $\text{pH} = f(x)$. Echelle : 1 cm pour 1 unité pH ; 1 cm pour 10%. Quelle conclusion pouvez-vous tirer de l'examen de cette courbe ?

Exercice (101) : 1) On mélange 10,0 ml de solution aqueuse de chlorure d'ammonium $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et 20,0 ml.

Le pH de la solution obtenue est 9,85.

- Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en solution.

- Le classer en majoritaires, minoritaires et ultra minoritaires.

2) Quels volumes de solutions d'acide méthanoïque HCOOH de concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et de méthanoate de sodium HCOONa de concentration $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ doit-on mélanger pour obtenir un litre de solution de $\text{pH} = 4,1$? Le pK_A du couple est 3,75.

Exercice (102) : On dispose de deux solutions (S_1) et (S_2) de même volume $V = 100 \text{ ml}$.

(S_1) est une solution d'éthanoate de sodium de $\text{pH} = 8,9$ et de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol/l}$.

(S_2) est une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol/l}$.

1) Faire l'inventaire des espèces présentes dans chaque solution.

Calculer le nombre de moles de chacune des espèces.

2) On mélange 100 ml de la solution (S_1) et 100 ml de la solution (S_2).

On mesure le pH du mélange, on trouve 3,05.

Faire l'inventaire des espèces présentes dans cette solution.

Calculer le nombre de moles de chacune des espèces.

Ecrire l'équation bilan de la réaction qui s'est produite lors du mélange. Justifier.

Exercice (103) : a) Quel indicateur coloré faut-il utiliser :

- Pour doser une base faible par un acide fort ?

- Pour doser un acide fort par une base forte ?

- Pour doser un acide faible par une base forte ?

b) Comment prouver le caractère fortement acide d'une solution ?

c) Quelques gouttes de phénolphaléines placées dans une solution S restent incolores ; la solution S devient bleue avec quelques gouttes de bleu de bromothymol. Donner une valeur approximative du pH de la solution S.

Exercice (104) : Pour un indicateur coloré considéré comme un couple acide-base I_A/I_B , on peut définir un pK_A dont la valeur est située dans la zone de virage. On définit la zone de virage d'un indicateur I par les bornes $\text{pK}_A - 1$ et $\text{pK}_A + 1$.

1) Calculer le rapport $\frac{[I_B]}{[I_A]}$ aux bornes de la zone de virage.

2) A l'aide des deux valeurs du rapport précédent, expliquer pourquoi en dehors de la zone de virage une seule teinte prédomine : soit celle de la forme I_A soit celle de la forme I_B .

Exercice (105) : On considère une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ de concentration $C_a = 0,010 \text{ mol/l}$. La base conjuguée de cet acide est l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$.

On prélève deux échantillons de cette solution acide, à 25°C , et on y ajoute respectivement du bleu de bromophénol et du vert de bromocrésol.

Indicateur	Teinte de l'indicateur en fonction du pH				
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0	vert	4,8	bleu
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8	vert	5,4	bleu

Le bleu de bromophénol prend une teinte verte et le vert de bromocrésol une teinte jaane. Entre quelles limites se situe le pH de la solution acide ?

L'acide benzoïque est-il un acide fort ?

Exercice (106) : On dissout une masse $m = 815$ mg de chlorure d'alkylammonium de formule $C_nH_{2n+1}NH_3Cl$ dans l'eau distillée de façon à obtenir 1 l de solution S_0 de concentration molaire $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

1-a) Montrer, sans faire de calcul, que ce chlorure d'alkylammonium est un acide.

b) Déterminer la formule semi-développée et le nom du chlorure d'alkylammonium.

2-Le pH de la solution S_0 est égal à 6,4 à 25°C.

a) Recenser les espèces chimiques présentes dans la solution S_0 et calculer leurs concentrations molaires volumiques.

b) Calculer le pKa du couple acide-base obtenu.

3-On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 avec un volume V_2 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH du mélange est 11.

a- Faire le bilan qualitatif des espèces chimiques présentes dans le mélange.

b- Exprimer les concentrations molaires volumiques de Cl^- , $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ et de $C_nH_{2n+1}NH_2$ en fonction de V_2 .

c-Calculer V_2 .

4-On dispose de trois solutions S , S_1 et S_2 toutes de même concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

- S , solution de l'amine $C_nH_{2n+1}NH_2$;

- S_1 , solution d'hydroxyde de sodium ;

- S_2 , solution d'acide chlorhydrique.

On désire préparer une solution tampon S' de pH = 10,8 et de volume $V = 30 \text{ cm}^3$.

a) Des solutions S , S_1 et S_2 , lesquelles doit-on mélanger pour obtenir S' ?

b) Calculer les volumes des solutions mélangées.

c) Citer les propriétés de S' .

Exercice (107) : On prépare différentes solutions en mélangeant pour chacune un volume V_A d'une solution (S_A) d'acide éthanoïque de molarité C_A avec un volume V_B de solution (S_B) d'éthanoate de sodium de molarité C_B .

On a $C_A = C_B = C = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$.

Les valeurs du pH des solutions ainsi préparées sont données dans le tableau

ci-après :

$V_A(\text{cm}^3)$	50	40	30	20	10	10	10	10	10
$V_B(\text{cm}^3)$	10	10	10	10	10	20	30	40	50
pH	4,1	4,2	4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5

1° Sachant que l'éthanoate de sodium est entièrement dissocié et ionisé en solution aqueuse et que l'on peut négliger la dissociation de l'acide éthanoïque, en déduire l'égalité : $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{V_B}{V_A}$.

2° Représenter graphiquement le pH en fonction de $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

3° Montrer que la courbe représentant $\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$ est une droite d'équation $\text{pH} = A + B \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$, où A et B sont des constantes.

Calculer A et B numériquement.

4° Que représente la constante A ? En déduire la valeur de la constante d'acidité K_A ainsi que le $\text{p}K_A$ du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

5° Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques en solution pour $\text{pH} = 5$.

Exercice (108) : Lorsqu'une eau distillée est mise en présence d'air atmosphérique, le dioxyde de carbone se dissout et réagit comme un monoacide faible, suivant l'équation : $\text{CO}_2(\text{dissous}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ et H_3O^+ .

On connaît la constante d'acidité du couple $\text{CO}_2(\text{dissous})/\text{HCO}_3^-$:

$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{dissous})]} = 4,27 \cdot 10^{-7}$. Le pH de la solution ainsi obtenue est 5,55.

1° Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la solution et calculer leurs concentrations.

On admet que la concentration $[\text{CO}_2(\text{dissous})]$ reste constante dans la suite de l'exercice.

2° En déduire, en mol, la quantité de CO_2 initialement dissous par litre d'eau.

3° On se pose la question de savoir si la présence du couple $\text{CO}_2(\text{dissous})/\text{HCO}_3^-$ intervient dans la mesure du pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_0 , fabriquée avec cette eau; le pH de cette solution est 2.

a) Citer les espèces chimiques en solution.

b) Calculer le rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{dissous})]}$ dans la solution d'acide chlorhydrique.

c) En déduire la concentration C_0 de l'acide chlorhydrique. Conclure.

Exercice (109) : Les biologistes étudient in vitro de nombreuses réactions du métabolisme cellulaire en milieu tamponné à $\text{pH} = 7,0$. Pour réaliser de telles solutions, ils utilisent souvent l'acide cacodylique $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, que l'on

notera HC par la suite. À 37°C, le pK_A du couple HC/C⁻ est 6,2.

1° Déterminer les quantités et les masses d'acide cacodylique et d'hydroxyde de sodium nécessaires à la préparation de 1ℓ de solution tampon à pH = 7, telle que la somme des concentrations en acide cacodylique et en ions cacodylate soit égale à 0,1 mol.ℓ⁻¹. On se placera à 37°C.

2° L'une des réactions biochimiques étudiées libère 3.10⁻² mol de protons par litre. Calculer les nouvelles valeurs des concentrations en HC et en C⁻ après réactions ; en déduire alors le pH du milieu. Conclure.

Exercice (110) : Au cours d'exercices violents, l'organisme produit de l'acide lactique C₃O₃H₆, que l'on notera HLac par la suite.

À 37°C, le pK_A du couple HLac/Lac⁻ est 3,86. Cet acide se retrouve dans le sang, où il réagit avec le couple CO_{2(aq)}/HCO₃⁻ de $pK_A = 6,10$ à 37°C.

1° À 37°C, 1ℓ de sang normal contient 0,027 mol d'ion hydrogénocarbonate et 0,0014 mol de dioxyde de carbone dissous ; en déduire le pH du sang normal.

2° Sur un axe vertical gradué en K_A , placer les couples acide/base HLac/Lac⁻ et CO_{2(aq)}/HCO₃⁻. En déduire la réaction qui se produit dans le sang lorsqu'il se forme de l'acide lactique (on la supposera totale).

3° Au cours d'un effort prolongé, l'organisme d'un athlète a produit de l'acide lactique évalué à 8.10⁻⁴ mol par litre de sang. Calculer les nouvelles concentrations en ions hydrogénocarbonate et en dioxyde de carbone dissous. En déduire le pH du sang immédiatement après la réaction.

Exercice(111) : On mesure le pH de 100 ml d'acide méthanoïque à 10⁻² mol.ℓ⁻¹ : on trouve pH = 2,9. On ajoute alors 900 ml d'eau distillée à la solution précédente, on homogénéise et on mesure à nouveau le pH : on trouve pH = 3,4.

1° Ecrire l'équation d'ionisation de l'acide méthanoïque.

L'ionisation est-elle totale ou partielle ? Justifier.

2° Calculer, dans les deux cas, les concentrations des espèces présentes.

3° Quelle est, dans les deux cas, la quantité d'acide ionisé ? En déduire l'effet de la dilution sur l'équilibre d'ionisation de l'acide méthanoïque.

Exercice(112) : On considère une solution saturée d'acide benzoïque C₆H₅COOH dans l'eau. Son pH vaut 2,95.

1° Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide benzoïque par l'eau.

Calculer la concentration des molécules C₆H₅COOH (non dissociées) et celle des ions benzoate C₆H₅COO⁻ présents, sachant que le pK_A du couple C₆H₅COOH/C₆H₅COO⁻ est égal à 4,2.

En déduire la solubilité totale de l'acide benzoïque dans l'eau, en mol.ℓ⁻¹, puis en g.ℓ⁻¹.

2° La concentration $[C_6H_5COOH]$ déterminée au 1° représente la quantité de C_6H_5COOH qu'un litre d'eau peut renfermer à l'état moléculaire. L'expérience montre que cette quantité est indépendante du pH de la solution. Nous admettons, par ailleurs, que l'ion benzoate est totalement soluble dans l'eau dans les conditions du 2°.

Cela étant, nous dissolvons maintenant de l'acide benzoïque dans une solution de pH contrôlé, constamment égal à 5,5. Calculer, en $mol.l^{-1}$, la concentration de l'acide benzoïque dans ces nouvelles conditions.

Exercice(113): On Considère 1 l d'une solution d'éthanoate (ou acétate) de sodium à $0,01 mol.l^{-1}$; son pH vaut 8,4 à $25^\circ C$.

1° Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes dans cette solution.

En déduire la constante d'acidité K_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

2° On ajoute à la solution précédente $1 cm^3$ d'acide chlorhydrique concentré, à $5 mol.l^{-1}$. Quelle est la quantité d'ions H_3O^+ ajoutés ?

3° Le pH de la solution ainsi obtenue est 4,8.

Calculer les nouvelles concentrations des espèces: H_3O^+ , CH_3COO^- , CH_3COOH . (On considèrera que le volume, qui n'a augmenté que d'un millièrme, est resté pratiquement constant.)

4° Ecrire l'équation-bilan de la réaction des ions hydronium sur les ions éthanoate.

Exercice(114): L'une des méthodes utilisées par les géologues amateurs pour tester la présence de calcaire est de verser quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique sur la roche étudiée et d'observer l'éventuel dégagement de CO_2 . Le calcaire est essentiellement constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$, formé d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} .

1° Ecrire la réaction de l'ion H_3O^+ sur l'ion carbonate CO_3^{2-} , puis l'équation justifiant le dégagement de dioxyde de carbone.

2° Si l'on ne dispose pas de solution d'acide chlorhydrique, on peut observer la même réaction en utilisant du vinaigre blanc. Justifier.

Données : $pK_A(CO_{2aq}/HCO_3^-)=6,4$;

$pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-})=10,3$;

$pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)=4,8$.

Exercice (115) : Le phosphate d'ammonium $(NH_4)_3PO_4$ est un engrais binaire qui apporte au sol les éléments azote N et phosphore P.

On prépare une solution de phosphate d'ammonium en dissolvant 0,1 mol de phosphate d'ammonium solide dans 1 l d'eau.

Tome-1 : Acides et bases en solution aqueuse - pH

Le Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a un pK_A égal à 9,2 et le couple HPO_4^{3-} un pK_A égal à 12,4.

1° Placer les domaines de prédominance des diverses formes de ces deux couples sur un axe gradué en pH.

2° Les ions ammonium et phosphate peuvent-ils être tous deux majoritaires dans la solution ?

3° Le pH de la solution est 8,9; quelles sont les espèces effectivement majoritaires ?

4° Déterminer les concentrations en ions ammonium et en ammoniac dans la solution.

N.B : On négligera les autres couples acido-basiques faisant intervenir l'élément phosphore.

Exercice (116) : L'acide ascorbique, ou vitamine C, de formule $\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_8$ peut être considéré comme un monoacide.

Le pK_A du couple $\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_8/\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_7^-$ est 4,1 à 25°C.

L'étiquette d'une boîte de vitamine C500 porte les indications suivantes :

« Composition par comprimé : - acide ascorbique : 0,253 g ;
- ascorbate de sodium : 0,283 g. »

1° Déterminer les quantités d'acide et de base conjugués dans un comprimé.

2° Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution d'un comprimé.

3° Quelle particularité des comprimés de vitamine C contenant de l'hydrogencarbonate de sodium présenteraient-ils ?

Données : $\text{pK}_A(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ à 25°C.

Exercice (117) : • Un comprimé B d'aspirine contient 250 mg d'acide acétylsalicylique $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$, qui en est le principe actif et que l'on notera AH. A 25° C, la solubilité de cet acide est 2,5 g par litre d'eau.

1° Calculer le volume minimal d'eau nécessaire à la dissolution complète du comprimé B.

2° Déterminer la concentration de la solution ainsi obtenue.

3° Cette solution a un pH égal à 2,7 ; en déduire le pK_A de l'acide acétylsalicylique.

• La solution étant nettement acide, l'ingestion répétée d'aspirine peut entraîner des troubles gastriques. C'est la raison pour laquelle on en utilise parfois une formulation tamponnée à l'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 .

On considère à présent un comprimé C d'aspirine tamponnée contenant 250 mg d'acide acétylsalicylique et de l'hydrogencarbonate de sodium.

4° Expliquer l'origine des bulles qui se dégagent lors de la dissolution du comprimé C.

Données : $\text{pK}_A(\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ à 25°C.

5° En fin de dissolution, le pH de la solution est 6,8; sous quelle forme le principe actif du comprimé se trouve-t-il majoritairement ?

Exercice (118) : Les détartrants à cafetière vendus dans le commerce contiennent principalement de l'acide sulfamique, ou acide amidosulfurique, formule $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. C'est un solide blanc qui, en solution, se comporte comme un monoacide fort.

Le tartre qui se dépose dans les canalisations des cafetières est essentiellement constitué de carbonate de calcium CaCO_3 .

On rappelle que le carbonate de calcium CaCO_3 est peu soluble dans l'eau contrairement à l'hydrogencarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

1° Par quelle réaction acido-basique peut-on expliquer le détartrage à l'acide sulfamique ?

2° On dissout 1,2 g de détartrant commercial dans 200 ml d'eau et on dose 20 ml de la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume d'hydroxyde de sodium versé égal à 11,6 cm³.

Quelle est la concentration de la solution en acide sulfamique ?

3° Quel est le pourcentage en masse d'acide sulfamique dans le détartrant étudié ?

Données : $\text{pK}_A(\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_A(\text{HCO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice (119) : Une solution aqueuse alcoolique contient 34,5g d'éthanol par litre. Son oxydation ménagée à l'air, dans des conditions convenables, donne vinaigre, dont le constituant essentiel est l'acide éthanoïque.

On négligera l'évaporation lors de l'oxydation, si bien que le volume de la solution pourra être considéré comme constant.

1° Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation.

2° Le pH du vinaigre obtenu est 2,6.

La constante pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate vaut 4,8. Calculer les concentrations en ions éthanoate et en acide éthanoïque.

3° L'oxydation est-elle totale ?

4° A la solution alcoolique initiale, c'est-à-dire non oxydée, on ajoute une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu sulfurique.

Qu'observe-t-on ? Quels produits peut-on obtenir ?

Ecrire les équations-bilans correspondantes.

Exercice (120) : 1° Un comprimé de « vitamine C effervescent » contient de l'acide ascorbique noté AsbH (de pK_A tel que $\text{pK}_A(\text{AsbH}/\text{Asb}^-) = 4,1$) et de l'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 ($\text{pK}_A(\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$).

Sur un axe vertical gradué en K_A , placer les couples $AsbH/Asb^-$ et $CO_{2(aq)}/HCO_3^-$; écrire la réaction expliquant le dégagement gazeux observé lors de la dissolution du comprimé.

2° L'eau Perrier contient des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- (à $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) et le jus de citron contient de l'acide citrique noté $HCit$ ($pK_A (HCit/Cit^-) = 3,1$). En déduire l'origine des bulles qui apparaissent sur une tranche de citron plongée dans un verre d'eau Perrier.

Exercice (121) : Nous avons vu en classe de Première l'importance des engrais phosphatés. Ils sont essentiellement constitués de di-dihydrogénophosphate de calcium $Ca(H_2PO_4)_2$, plus ou moins pur, particulièrement soluble dans l'eau et assimilable par les plantes.

1° $Ca(H_2PO_4)_2$ est obtenu par action de l'acide sulfurique sur le phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$. Écrire l'équation de la réaction correspondante; montrer qu'il s'agit bien d'une réaction acido-basique, en identifiant l'acide et la base mis en jeu.

2° Montrer que l'action de l'acide sulfurique en excès sur le phosphate de calcium permet d'obtenir l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Écrire l'équation de la réaction; s'agit-il d'une réaction acido-basique ?

Justifier.

3° En 1987, l'industrie chimique française a produit, par ce procédé, 465000 tonnes d'acide phosphorique. Quelle masse minimale d'acide sulfurique a-t-elle consommée pour cette production ?

Exercice (122) : Dans cet exercice, toutes les expériences sont réalisées à $25^\circ C$.

1/- Le pH d'une solution d'ammoniac de concentration $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ est 11,1.

Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution, calculer leur concentration et en déduire la constante d'acidité K_A ainsi que le pK_A du couple NH_4^+/NH_3 .

2/- a) Pour préparer 1 litre de solution tampon de $pH = 9,5$, on dissout 5g de chlorure d'ammonium dans l'eau. Quel volume de solution d'ammoniac du commerce à 15 mol.l^{-1} . Faut-il introduire avant de compléter à 1 litre ?

b) Quel est le prix de revient de ce litre de solution sachant qu'un litre d'ammoniac du commerce vaut 39,9F et qu'un kilogramme de chlorure d'ammonium vaut 47,1F ?

• Masses atomiques molaires en g.mol^{-1} : $M(H)=1$; $M(N)=14$; $M(Cl)=35,5$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H Hydrogène 1,0																	He Hélium 4,0	
2	Li Lithium 6,9	Be Béryllium 9,0																	
3	Na Sodium 23,0	Mg Magnésium 24,3																	
4	K Potassium 39,1	Ca Calcium 40,1	Sc Scandium 45,0	Ti Titane 47,9	V Vanadium 50,9	Cr Chrome 52,0	Mn Manganèse 54,9	Fe Fer 55,8	Co Cobalt 58,9	Ni Nickel 58,7	Cu Cuivre 63,5	Zn Zinc 65,4	Ga Gallium 69,7	Ge Germanium 72,6	As Arsenic 74,9	Se Sélénium 79,0	Br Brome 79,9	Kr Krypton 83,8	
5	Rb Rubidium 85,5	Sr Strontium 87,6	Y Yttrium 88,9	Zr Zirconium 91,2	Nb Niobium 92,9	Mo Molybdène 95,9	Tc Technetium 98,9	Ru Ruthénium 101,1	Rh Rhodium 102,9	Pd Paladium 106,4	Ag Argent 107,9	Cd Cadmium 112,4	In Indium 114,8	Sn Étain 118,7	Sb Antimoine 121,7	Te Tellure 127,6	I Iode 126,9	Xe Xénon 131,3	
6	Cs Césium 132,9	Ba Baryum 137,3	L Lanthane	Hf Hafnium 178,5	Ta Tantale 180,9	W Tungstène 183,9	Re Rhenium 186,2	Os Osmium 190,2	Ir Iridium 192,2	Pt Platine 195,1	Au Or 197,0	Hg Mercure 200,6	Tl Thallium 204,4	Pb Plomb 207,2	Bi Bismuth 209,0	Po Polonium = 209	At Astaté = 210	Rn Radon = 222	
7	Fr Francium = 223	Ra Radium = 226	A Actinide	Rf Rutherfordium = 261	Db Dubnium = 268	Sg Seaborgium = 269	Bh Bohrium = 270	Hs Hassium = 277	Mt Meitnerium = 278	Ds Darmstadtium = 281	Rg Roentgenium = 282	Cn Copernicium = 285	Nh Nihonium = 286	Fl Flerovium = 289	Mc Moscovium = 289	Lv Livermorium = 293	Ts Tennessine = 294	Og Oganesson = 294	
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	
	Ac Actinium = 227	Th Thorium 232,0	Pa Protactinium 231,0	U Uranium 238,0	Np Neptunium = 237	Pu Plutonium = 244	Am Americium = 243	Cm Curium = 247	Bk Berkélium = 247	Cf Californium = 251	Es Einsteinium = 254	Fm Fermium = 257	Md Mendelevium = 258	No Nobelium = 259	Lr Lawrencium = 260				
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
	La Lanthane 138,9	Ce Cérium 140,1	Pr Praseodyme 140,9	Nd Néodyme 144,2	Pm Prométhium = 145	Sm Samarium 150,4	Eu Europium 152,0	Gd Gadolinium 157,2	Tb Terbium 158,9	Dy Dyprosium 162,5	Ho Holmium 164,9	Er Erbium 167,3	Tm Thulium 168,9	Yb Ytterbium 173,0	Lu Lutécium 175,0				

TOUTE LA COLLECTION M. MOUNA C



CHIMIE Terminales SM & SE
Tome 1 : Acides et bases en
solution aqueuse - pH

CHIMIE Terminales SM & SE
Tome 2 : Cinétique chimique
et Chimie Organique



CHIMIE 12^{ème} Année SM & SE
Tome 1 : Chimie Organique et
Chaleur des réactions et de
changement d'état



CHIMIE 12^{ème} Année SM & SE
Tome 2 : Oxydoreduction et
Engrais



CHIMIE Terminales
Series Scientifiques
BAC INTERNATIONAL



Edition M. Mouna C

Tel: (+224) 628 179 291 / 656 823 434 /
666 328 150

Email: mmounac@gmail.com

Collection M. Mouna C.

