



Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle $K_e = 10^{-14}$.

EXERCICE 1 :

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de **pH** obtenues lors du dosage d'un volume $V_A=20 \text{ mL}$ de solutions acides (respectivement acide éthanoïque CH_3COOH et acide méthanoïque HCOOH) de même concentration molaire $C_A=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une même solution d'hydroxyde de sodium : $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ de concentration molaire $C_B=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium (en mL)	pH de la solution initialement d'acide éthanoïque (S1)	pH de la solution initialement d'acide méthanoïque (S2)
0	2,90	2,40
10	4,80	3,80
20	8,75	8,25

- 1- Justifier que la comparaison des pH initiaux des solutions (S1) et (S2) permet de comparer les forces relatives des acides étudiés.
- 2- Déterminer le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé pour obtenir l'équivalence acido-basique, pour chacun des deux dosages.
- 3- Déterminer le **pKa** de chacun des couples $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{COOH} / \text{HCOO}^-$.
- 4- Justifier que les valeurs trouvées confirment la comparaison faite en 1-
- 5- Justifier le caractère acide ou basique de la solution (S1) à l'équivalence.
- 6- Pour permettre une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre dans le mélange réactionnel, on ajoute un volume $V_e = 20 \text{ mL}$ d'eau pure aux **20 mL** de la solution aqueuse de l'acide méthanoïque HCOOH contenue dans le bécher et on refait le dosage par la même base que précédemment.
 - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit lors de ce dosage.
 - b) Montrer que cette réaction est pratiquement totale.
 - c) Préciser, en le justifiant, si à la suite de cette dilution chacune des valeurs de mesures suivantes reste inchangé, subit une augmentation ou une diminution :
 - Le volume de la solution basique ajoutée pour atteindre l'équivalence.
 - Le pH du mélange réactionnel à la demi-équivalence.
 - Le pH initial de la solution aqueuse d'acide (donner sa valeur).
 - Le pH à l'équivalence (donner sa valeur).

Calculer leurs valeurs



EXERCICE 2 :

Pour étudier deux monobases, qu'on notera B_1 et B_2 , on réalise les expériences suivantes :

Expérience 1 : La mesure du pH initial montre que $pH_2 = pH_1 - 1,4$

Expérience 2 : Le dosage pH-métrique d'un même volume $V_{B1} = V_{B2} = 20\text{mL}$, des deux bases, par la même solution aqueuse d'acide fort, l'acide chlorhydrique, donne deux courbes qui montrent que l'équivalence est atteinte pour un même volume $V_A = V_{AE} = 20\text{mL}$.

Expérience 3 : La dilution **10 fois** de chaque base montre que $pH'_1 = pH_1 - 1$ et que $pH'_2 = pH'_1 - 0,9$.

Expérience 4 : L'ajout de 10mL de l'acide chlorhydrique à un même volume $V_{B1} = V_{B2} = 20\text{mL}$, des solutions de bases donne une solution S'_1 de $pH''_1 = 11,4$ et une solution S'_2 de $pH''_2 = 9,2$.

1. En exploitant l'**expérience 2**, montrer que $C_1 = C_2$. Calculer C_2 sachant que $C_A = 0.01\text{mol.L}^{-1}$.
2. En exploitant l'**expérience 1**, montrer que B_1 est plus forte que B_2 .
3. Exprimer pH'_2 en fonction de pH_2
4. L'**expérience 3** montre que B_1 est une base forte. Expliquer.
5. a- Quelle information qui caractérise B_2 peut donner la valeur de pH'_2 .
b- Retrouver cette valeur en utilisant l'expérience 1.
c- Quelles sont les propriétés de S'_2 .
6. Représenter l'allure des deux courbes données par l'expérience 2 en exploitant les informations utiles collectées à partir de toutes les expériences et en précisant les valeurs de pH_i ; $pH_{1/2}$ et pH_f

EXERCICE 3 :

Pour étudier deux monoacides, qu'on notera A_1H et A_2H , on réalise les expériences suivantes :

Expérience 1 : La mesure du pH initial montre que $pH_2 = pH_1 + 1,4$

Expérience 2 : Le dosage pH métrique d'un même volume $V_1 = V_2 = 20\text{mL}$, des deux acides, par la même solution aqueuse de base forte B, l'hydroxyde de sodium NaOH, donne deux courbes qui montrent que l'équivalence est atteinte pour un même volume $V_B = V_{BE} = 20\text{mL}$.

Expérience 3 : La dilution **10 fois** de chaque acide montre que $pH'_1 = pH_1 + 1$ et que $pH'_2 = pH'_1 + 0,9$.



Expérience 4 : L'ajout de 10mL de la base B à un même volume $V_1=V_2=20\text{mL}$, des solutions acides donne une solution S'_1 de $pH'_1=2,5$ et une solution S'_2 de $pH''_2=4,8$.

1. En exploitant l'**expérience 2**, montrer que $C_1=C_2$. Calculer C_2 sachant que $C_B=0,01\text{mol.L}^{-1}$.
2. En exploitant l'**expérience 1**, montrer que A_1H est plus fort que A_2H .
3. Exprimer pH'_2 en fonction de pH_2
4. L'**expérience 3** montre que A_1H est un acide Fort. Expliquer.
5. a- Quelle information qui caractérise A_2H peut donner la valeur de pH''_2 .
b- Retrouver cette valeur en utilisant l'expérience 1.
c- Quelles sont les propriétés de S'_2 .
6. Représenter l'allure des deux courbes données par l'expérience 2 en exploitant les informations utiles collectées à partir de toutes les expériences et en précisant les valeurs de pH_i ; $pH_{1/2}$ et pH_f