

Livret d'exercices **UE CS Pharmacie**

Ce livret a été réalisé par les tutrices de la spécialité pharmacie 2025-2026.

Vous y retrouverez des exercices, des calculs et des applications numériques sur les modules Galénique et Chimie Analytique ainsi que l'ensemble des corrections des exercices d'un chapitre donné à la fin de ce chapitre.

L'objectif de ce livret est avant tout de vous fournir une base de données sur laquelle vous entraîner afin d'acquérir une bonne compréhension des notions mais surtout les bons réflexes ! La Pharmacie n'aura alors plus de secrets pour vous !

On vous envoie tout notre courage pour les exercices et pour le deuxième semestre !!

Petit mot de vos tutrices :

Coucou les P1 !!!

C'est nous, les tutrices de pharmacie. On vous a concocté un livret avec des petits exercices pour que vous puissiez vous entraîner. Le but ? Tout déchirer le jour de l'examen 💪.

N'hésitez pas à les faire plusieurs fois afin de bien assimiler les formules du cours pour le jour J !!

La pharma-bise 💊,
Klervi, Liza et Anaïs.



SOMMAIRE

Galénique :

- | | |
|-----------------------|----|
| 1) Voies parentérales | p3 |
|-----------------------|----|

Chimie analytique :

- | | |
|--|-----|
| 1) Spectroscopie infrarouge | p6 |
| 2) Cinétique chimique | p7 |
| 3) Equilibres chimiques | p14 |
| 4) Spectrophotométrie UV | p16 |
| 5) Prérequis acide-base | p18 |
| 6) Formules de pH | p21 |
| 7) Titrages acide-base en milieux aqueux | p23 |

Galénique :
Voies parentérales

Enoncés :

Exercice n°1 :

Données :

- Abaissement cryoscopique d'une solution à 1% de NaCl = - 0,585°C
- Abaissement cryoscopique d'une solution à 1% de chlorhydrate de papavérine = - 0,062°C
- Abaissement cryoscopique du plasma = - 0,52°C

Quelle quantité de NaCl faut-il ajouter pour atteindre l'isotonie d'une solution de chlorhydrate de papavérine de 100mL ?

Exercice n°2 :

Données :

- Abaissement cryoscopique d'une solution à 1% de glucose = - 0,103°C
- Abaissement cryoscopique d'une solution à 1% de chlorhydrate de papavérine = - 0,062°C
- Abaissement cryoscopique du plasma = - 0,52°C

Quelle quantité de glucose faut-il mettre dans un flacon de 100 mL de chlorhydrate de papavérine à 0,50% pour atteindre l'isotonie ?

Exercice n°3 :

Données :

- Abaissement cryoscopique d'une solution à 1% de glucose = - 0,103°C
- Abaissement cryoscopique d'une solution à 1% de sulfate d'atropine = - 0,07°C
- Abaissement cryoscopique du plasma = - 0,52°C

Quelle quantité de glucose faut-il mettre dans un flacon de 175 mL de sulfate d'atropine à 1% pour atteindre l'isotonie ?

Corrections :

Dans ces 3 exercices, l'objectif est de déterminer la quantité d'isotonisant à ajouter dans une solution hypotonique pour atteindre l'isotonie.

Pour cela, on va utiliser dans les corrections suivantes, la **méthode de Lumière et Chevrotier** qui s'appuie sur la formule suivante :

$$X = \frac{\Delta t - \Delta 1}{\Delta 2}$$

Avec :

- Δt : l'abaissement cryoscopique du plasma ($-0,52^\circ\text{C}$),
- $\Delta 1$: l'abaissement cryoscopique de la solution hypotonique à isotoniser,
- $\Delta 2$: l'abaissement cryoscopique de la solution isotonisante à 1%.

Exercice n°1 :

On a :

- $\Delta t = -0,52^\circ\text{C}$
- $\Delta 1 = -0,062^\circ\text{C}$
- $\Delta 2 = -0,585^\circ\text{C}$

En appliquant la formule, on obtient donc :

$$X = \frac{-0,52 - (-0,062)}{-0,585} \simeq 0,78g$$

⇒ Il faut donc rajouter environ **0,78g de NaCl** pour isotoniser 100 mL de solution de chlorhydrate de papavérine à 1%.

Exercice n°2 :

L'abaissement cryoscopique d'une solution de chlorhydrate de papavérine à 0,50% est égal à :

$$\frac{-0,062}{2} = -0,031^\circ\text{C}$$

On a donc :

- $\Delta t = -0,52^\circ\text{C}$
- $\Delta 1 = -0,031^\circ\text{C}$
- $\Delta 2 = -0,103^\circ\text{C}$

En appliquant la formule, on obtient donc :

$$X = \frac{-0,52 - (-0,031)}{-0,103} \simeq 4,74g$$

/!\ : Le pourcentage massique peut varier mais pour utiliser la formule précédente on se réfère à une valeur de 1%.

⇒ Il faut donc ajouter environ **4,74g de glucose** pour isotoniser 100 mL de solution de chlorhydrate de papavérine à 0,50%.

Exercice n°3 :

On a :

- $\Delta t = -0,52\text{ °C}$
- $\Delta 1 = -0,07\text{ °C}$
- $\Delta 2 = -0,103\text{ °C}$

En appliquant la formule, on obtient :

$$X = \frac{-0,52 - (-0,07)}{-0,103} \simeq 4,37g$$

→ Il faut rajouter environ **4,37 g** de NaCl pour isotoniser **100 mL** de solution de sulfate d'atropine à 1%.

Donc pour 175 mL de solution, on fait un produit en croix :

4,37g de NaCl à ajouter pour isotoniser	100 mL de solution de sulfate d'atropine à 1%
? g de NaCl à ajouter pour isotoniser	175 mL de solution de sulfate d'atropine à 1%

$$\frac{175 \times 4,37}{100} = 7,64g$$

⇒ Il faut donc rajouter **7,64 g de NaCl** pour isotoniser 175mL de solution de sulfate de papavérine à 1%.

Chimie analytique :
Spectroscopie Infra-Rouge

Enoncé :

Exercice n°1 :

Données :

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Constante de Planck : } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Quelle est la fréquence du rayonnement d'un photon d'énergie égale à 1,38 eV ?

Correction :

Exercice n°1 :

1) On cherche à calculer la fréquence ν d'un rayonnement avec la formule suivante : $E = h \times \nu$

On connaît l'énergie du photon E :

$$E = 1,38 \text{ eV} = 1,38 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,208 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Et on a h , la constante de Planck, telle que :

$$h \simeq 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Ainsi on détermine la fréquence ν :

$$E = h \times \nu \Leftrightarrow \nu = \frac{E}{h} = \frac{2,208 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34}} \simeq 3,33 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

⇒ La fréquence est donc d'environ **$3,33 \cdot 10^{14}$ hertz.**

Chimie analytique :
Cinétique chimique

Enoncés :

Exercice n°1 :

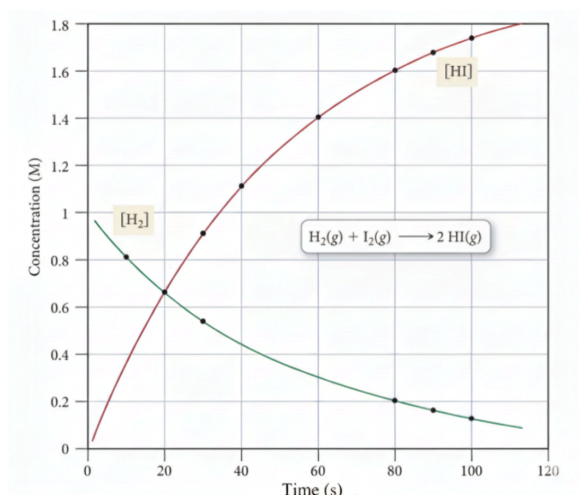
Données :

Soit la réaction $3A + 2B \rightarrow 4C$ dans laquelle le réactif B est consommé à une vitesse de $2,4 \times 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$.

- 1) Quelle est la vitesse de réaction ?
- 2) Quelle est la vitesse d'apparition du produit C ?

Exercice n°2 :

Donnée :



A partir du graphe déterminer la vitesse moyenne de réaction sur 40 secondes.

Exercice n°3 :

Données :

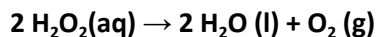
Soit la réaction d'ordre 1 : A donne B.
On a au départ 8,8 g du réactif A. Au bout de 15 min, il en reste 1,1g.

- 1) Déterminer la valeur de $t_{1/2}$.
- 2) Quelle quantité de A reste-t-il au bout de 45 min ?

Exercice n°4 :

Données :

Le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau et en dioxygène selon la réaction suivante :



Il s'agit d'une réaction d'ordre 1 avec une concentration initiale en H_2O_2 égale à 0,5 M et une constante de vitesse k égale à $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Au bout de 3 minutes et 50 secondes, quel pourcentage de H_2O_2 a environ été éliminé ?

Exercice n°5 :

Données :

Le dioxyde d'azote se décompose en monoxyde d'azote et en dioxygène selon la réaction d'ordre 2 suivante :



La concentration initiale en NO_2 est égale à 0,5 M et la constante de vitesse k est égale à $0,10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Quelle est la demi-vie de cette réaction ?

Exercice n°6 :

Soit la réaction suivante $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ telle que :

- $T_1 = 25^\circ\text{C}$
- $T_2 = 60^\circ\text{C}$
- $k_1 = 2,0.10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- $k_2 = 6,0.10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

A l'aide des données, calculer l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction chimique se produise.

Exercice n°7 :

Données :

Soit la réaction suivante $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ telle que :

- $E_a = 50 \text{ kcal.mol}^{-1}$
- $T_1 = 30^\circ\text{C}$
- $T_2 = 70^\circ\text{C}$
- $k_2 = 5,0.10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

A l'aide des données, calculer la constante de vitesse k_1 .

Corrections :

Exercice n°1 :

1) On cherche à déterminer la vitesse de réaction, or on sait que pour une équation de réaction de bilan global $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, la vitesse de réaction est telle que :

$$V_i = \frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt}$$

Ici on connaît la vitesse d'élimination du réactif B, ainsi on applique la formule à ce réactif :

$$V_i = \frac{-1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{-1}{2} \times 2,4 \times 10^{-4} = -1,2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$$

⇒ La vitesse d'élimination est donc de **$-1,2 \times 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$** .

On trouve une vitesse négative car c'est la vitesse de **disparition** du réactif.

2) Maintenant que l'on connaît la vitesse de réaction, on peut utiliser la formule précédente en cherchant cette fois la vitesse d'apparition du produit C :

$$V_i = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} \Leftrightarrow d[C] = V_i \times \gamma = 1,2 \times 10^{-4} \times 4 = 4,8 \times 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$$

⇒ La vitesse d'apparition du produit C est de **$4,8 \times 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$**

Exercice n°2 :

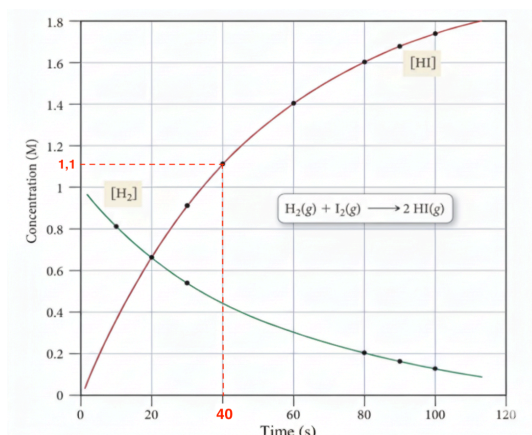
On peut calculer la vitesse moyenne de la réaction en utilisant soit la courbe d'apparition du produit (HI) (**courbe rouge**), soit celle de disparition du réactif (H_2) (**courbe bleue**).

Si on utilise la **courbe d'apparition de HI**, on va utiliser la formule suivante :

$$V_M = \frac{1}{\gamma} \times \frac{[C]_{t_2} - [C]_{t_1}}{t_2 - t_1} \text{ dans laquelle } \gamma \text{ est le coefficient stoechiométrique de HI.}$$

On veut déterminer la vitesse moyenne sur 40 secondes, on obtient donc : $V_M = \frac{1}{2} \times \frac{[HI]_{40} - [HI]_0}{40 - 0}$

Graphiquement, on détermine la concentration en HI à 40s :



On trouve : $[HI]_{40} = 1,1 \text{ M}$ et $[HI]_0 = 0 \text{ M}$ donc $V_M = \frac{1}{2} \times \frac{1,1}{40} \simeq 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

⇒ La vitesse moyenne sur 40 secondes est d'environ **$1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$** .

Exercice n°3 :

1) Déterminer la valeur de $t_{1/2}$.

Pour calculer la demi-vie, on peut utiliser la formule $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

On ne connaît pas la valeur de k , ainsi pour le déterminer, on utilise la formule $[A] = [A_0] \cdot e^{-kt}$

On isole k :

$$[A] = [A_0] \times e^{-k \cdot t}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[A]}{[A_0]} = e^{-k \cdot t}$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -k \cdot t$$

$$\Leftrightarrow k = -\frac{\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right)}{t}$$

On a :

$[A] = 1,1 \text{ g}$, $[A_0] = 8,8 \text{ g}$ et $t = 15 \text{ min}$

En appliquant la formule avec les valeurs numériques, on obtient :

$$k = -\frac{\ln\left(\frac{[1,1]}{[8,8]}\right)}{15} = 0,139 \text{ min}^{-1}.$$

Maintenant qu'on connaît la valeur de k , on peut appliquer pour la formule de la demi-vie :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0,139} = 5 \text{ min}$$

⇒ La demi-vie du réactif A est donc de **5 min**.

Autre méthode pour déterminer la valeur de la demi-vie :

On peut calculer le nombre de **demi-vies** à s'être écoulées en **15 minutes**.

A chaque demi-vie, la quantité de réactif est divisée par 2.

On passe de 8,8 g de réactif A à 1,1 g en 15 min donc on divise notre quantité initiale de réactif par **8**.

Cela qui revient à diviser **3 fois** par 2 notre quantité initiale de réactif A : $8 = 2^3$.

Donc en 15 min, **3 demi-vies** se sont écoulées.

⇒ On retrouve donc bien une valeur de demi-vie de **5 min**.

2) Quelle quantité de A reste-t-il au bout de 45 min ?

On peut calculer la quantité de réactif A restante après 45 min de réaction à l'aide de la formule :

$$[A] = [A_0] \times e^{-kt} \text{ avec } k = 0,139 \text{ min}^{-1}.$$

$$\Leftrightarrow [A] = 8,8 \times e^{-0,139 \times 45}$$

$$\Leftrightarrow [A] = 0,017 \text{ g}$$

⇒ Au bout de 45 minutes de réaction, il reste **0,017 g** de réactif A.

Autre méthode :

On aurait également pu se dire que 45 min correspondent à **9 demi-vies** donc la quantité initiale a été divisée par **2⁹**, soit : $\frac{8,8}{2^9} = 0,017 \text{ g}$.

On arrive donc au même résultat avec les deux méthodes.

Exercice n°4 :

- On commence par calculer $t_{1/2}$:

La décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et en dioxygène se fait selon une **réaction d'ordre 1** donc la détermination du temps de demi-vie se fait selon la relation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,01} = \mathbf{69,31 \text{ s}}$$

⇒ Le temps de demi-vie est donc égal à **69,31 secondes**.

- On peut maintenant calculer la concentration en H_2O_2 après 3 min 50 de réaction :

On utilise la formule $[A] = [A_0] \cdot e^{-kt}$.

Avec :

- k, la constante de la réaction en s^{-1} .
- t, le temps de la réaction en s.

Tout d'abord on convertit notre temps de réaction en seconde, ainsi :

$$t = 3 \text{ min } 50 = 3 \times 60 + 50 = 230 \text{ s}$$

Et d'après l'énoncé on a k tel que $k = 0,01 \text{ s}^{-1}$

$$\text{Donc } [H_2O_2] = 0,5 \cdot e^{-0,01 \times 230} = 0,050 \text{ M}$$

⇒ Après 3 minutes 50 de réaction, la concentration en H_2O_2 est égale à **0,05 M**.

- On calcule à présent le pourcentage de H_2O_2 éliminé :

On calcule d'abord la quantité d' **H_2O_2 éliminée** au cours de la réaction.

On passe de 0,5 M à 0,05 M donc $[H_2O_2]_{\text{éliminé}} = 0,5 - 0,05 = 0,45$.

On utilise ensuite un produit en croix pour connaître le pourcentage d' H_2O_2 éliminé :

Concentration en H_2O_2	0,5 M	0,45 M
Pourcentage de H_2O_2	100 %	?

$$H_2O_2 \text{ éliminé} = \frac{0,45 \times 100}{0,5} = 90 \%$$

⇒ Après 3 minutes 50 de réaction, **90 %** du H_2O_2 présent initialement est éliminé.

Exercice n°5 :

La réaction énoncée est une **réaction d'ordre 2** donc la détermination du temps de demi-vie se fait selon la relation suivante : $t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$

On sait que $k = 0,1 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et que $[A_0] = 0,5 \text{ M}$

$$\text{Donc } t_{1/2} = \frac{1}{0,1 \times 0,5} = 20 \text{ s}$$

⇒ Le temps de demi-vie est de **20 secondes**.

Exercice n°6 :

On sait que $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et $T_2 = 60^\circ\text{C}$, ainsi on peut calculer la variation de température ΔT :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 60 - 25 = 35^\circ\text{C}$$

⇒ La variation de température ΔT est égale à **35°C**.

D'après le cours :

$$E_a = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right), \text{ formule que l'on peut ici appliquer car } \Delta T \text{ est bien } \leq 50^\circ\text{C}.$$

!/ Attention, il faut convertir les températures en Kelvin. !/

$$\text{Pour rappel : } T(K) = (T^\circ\text{C}) + 273,15$$

$$\text{Ainsi } T(K)_{25^\circ\text{C}} = 25 + 273,15 = 298,15 \text{ K et } T(K)_{60^\circ\text{C}} = 60 + 273,15 = 333,15 \text{ K}$$

On peut donc maintenant calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction :

$$\text{Avec } T_1 = 298,15 \text{ K}, T_2 = 333,15 \text{ K}, k_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, R = 2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ et } k_2 = 6,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = 2 \times \frac{298,15 \times 333,15}{298,15 - 333,15} \times \ln\left(\frac{2,0 \times 10^{-3}}{6,0 \times 10^{-3}}\right) = 6235,64 \text{ cal. mol}^{-1}$$

⇒ L'énergie d'activation de la réaction est donc de **6235,64 cal.mol⁻¹**.

Exercice n°7 :

On sait que $T_1 = 30^\circ\text{C}$ et $T_2 = 70^\circ\text{C}$, ainsi on peut calculer la variation de température ΔT :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 70 - 30 = 40^\circ\text{C} \Rightarrow \text{La variation de température } \Delta T \text{ est égale à } 40^\circ\text{C}.$$

Ainsi, on pourra appliquer la formule de l'énergie d'activation $Ea = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$, car $\Delta T \leq 50^\circ\text{C}$.

On convertit nos températures en Kelvin :

$$T(K)_{30^\circ\text{C}} = 30 + 273,15 = 303,15 \text{ K}$$

$$T(K)_{70^\circ\text{C}} = 70 + 273,15 = 343,15 \text{ K}$$

On peut maintenant chercher l'expression de la constante de vitesse k_1 :

$$\begin{aligned} Ea &= R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \\ \Leftrightarrow \frac{Ea}{R} &= \frac{R}{R} \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \\ \Leftrightarrow \frac{Ea}{R} &= \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \\ \Leftrightarrow \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R} &= \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \\ \Leftrightarrow \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R} &= \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \end{aligned}$$

Pour éliminer le $\ln$, on applique la fonction exponentielle :

$$\begin{aligned} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R} &= \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \\ \Leftrightarrow e\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R}\right) &= e\left(\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\right) \\ \Leftrightarrow e\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R}\right) &= \frac{k_1}{k_2} \\ \Leftrightarrow e\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R}\right) \times k_2 &= k_1 \end{aligned}$$

Maintenant que l'on a trouvé l'expression de k_1 , on peut appliquer la formule avec les valeurs de l'énoncé :

Avec $T_1 = 303,15 \text{ K}$, $T_2 = 343,15 \text{ K}$, $Ea = 50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 50 \times 10^3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $k_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $R = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$k_1 = e\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2} \times \frac{Ea}{R}\right) \times k_2 = e\left(\frac{303,15 - 343,15}{303,15 \times 343,15} \times \frac{50 \times 10^3}{2}\right) \times 5,0 \times 10^{-3} = 3,34 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$\Rightarrow$ La constante de vitesse k_1 est donc égale à **$3,34 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$** .

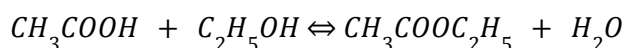
Chimie analytique : Equilibres chimiques

Enoncé :

Exercice n°1 :

Données :

Voici une réaction chimique réversible qui se déroule à température constante :



A l'équilibre, les concentrations en produit et en réactif sont les suivantes :

- $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,6 \text{ M}$
- $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,7 \text{ M}$
- $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,4 \text{ M}$
- $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4 \text{ M}$

1) Nommer les réactions chimiques dans le sens direct et dans le sens inverse ?

2) Calculez la constante d'équilibre associée à la réaction dans le sens direct.

3) On considère que le quotient de réaction pour l'estérification vaut $Q = 0,543$. Dans quel sens la réaction va-t-elle évoluer ?

Correction

Exercice n°1 :

1) Nommer les réactions chimiques lorsqu'elles se déroulent dans le sens direct et dans le sens inverse ?

⇒ La première réaction est une réaction **d'estérification**.

En effet, une estérification correspond à la réaction entre un acide carboxylique (ici l'acide éthanoïque, CH_3COOH) et un alcool (ici l'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), conduisant à la formation d'un ester (ici l'éthanoate d'éthyle, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) et d'eau. La double flèche indique la présence d'un état d'équilibre chimique, ainsi la réaction est réversible.

⇒ La seconde réaction est une réaction **d'hydrolyse de l'ester**.

L'hydrolyse est la réaction inverse de l'estérification : l'ester (ici $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) réagit avec l'eau pour former à nouveau l'acide carboxylique (ici l'acide éthanoïque, CH_3COOH) et l'alcool (ici l'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) correspondants. Comme l'estérification, cette réaction est également réversible et se produit à la même température.

2) Calculez la constante d'équilibre associée à la réaction dans le sens direct.

On sait que l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction est la suivante :

$$K = \frac{[D]^d \times [C]^c}{[A]^a \times [B]^b}$$

Avec $[A]$ et $[B]$ les concentrations des réactifs, $[C]$ et $[D]$ les concentrations des produits, et a, b, c et d les coefficients stoechiométriques de l'équation de réaction.

Il n'y a pas de coefficients stoechiométriques dans cet exercice mais attention à ne pas les oublier quand il y en a !

Ici, on tient compte de la concentration de l'eau car c'est un produit, il y a donc une concentration finie en eau. C'est uniquement lorsque l'eau est un solvant soit en concentration très élevée, qu'on peut omettre sa concentration.

$$K_1 = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \times [H_2O]}{[C_2H_5OH] \times [CH_3COOH]} = \frac{0,4 \times 0,4}{0,6 \times 0,7} = 0,38$$

NB: Comme la constante d'équilibre est un rapport de concentrations, K n'a pas d'unité !

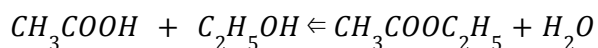
⇒ La constante d'équilibre de la réaction dans le sens direct est donc égale à **0,38**.

3) On considère que le quotient de réaction pour l'estérification vaut $Q = 0,543$. Dans quel sens la réaction va-t-elle évoluer ?

On sait que la constante d'équilibre K_1 est égale à 0,38 or $Q = 0,543$.

⇒ Comme **$Q > K$** , la réaction se fera dans le **sens inverse**, donc vers la production d'acide acétique et d'éthanol.

On aura donc l'équation de réaction suivante :



Chimie analytique :
Spectrophotométrie UV

Enoncé :

Exercice n°1 :

Données :

Soit une molécule qui émet dans le visible. On mesure une transmittance T de 34%.

- 1) Quelle est la valeur de l'absorbance ?
- 2) Quel est le nom de l'appareil utilisé pour mesurer l'absorbance ?
- 3) L'appareil a une longueur de cuve de 0,3 dm et un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 5,0.10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Quelle est la concentration en ester ?

Correction :

Exercice n°1 :

- 1) Quelle est la valeur de l'absorbance ?

On sait que la transmittance T est égale à 34% soit à 0,34.

D'après la relation liant l'absorbance à la transmittance, on a :

$$A = -\log(T)$$

$$\text{Ainsi } A = -\log(0,34) = 0,47$$

⇒ La valeur de l'absorbance est donc de **0,47**.

- 2) Quel est le nom de l'appareil utilisé pour mesurer l'absorbance ?

⇒ C'est un **spectrophotomètre**.

Cet appareil permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par une solution à une longueur d'onde précise. Il sert à déterminer la concentration d'une substance chimique grâce à la loi de Beer-Lambert.

- 3) L'appareil a une longueur de cuve de 0,3 dm et un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 5,0.10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Quelle est la concentration en ester ?

Selon la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \times l \times C$

Avec :

- ϵ : le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$,
- l : trajet optique (la longueur de la cuve) en cm,

- C : la concentration en soluté en M.

Donc :

$$C = \frac{A}{\varepsilon \times l},$$

On a, $A = 0,47$, $\varepsilon = 5,0 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $l = 0,3 \text{ dm} = 3 \text{ cm}$, ainsi :

$$C = \frac{0,47}{3 \times 5,0 \times 10^2} = 3,13 \times 10^{-4} \text{ M}$$

⇒ La valeur de la concentration en ester est donc de **$3,13 \times 10^{-4} \text{ M}$** .

Chimie analytique : Prérequis acide-base

Enoncé :

Exercice n°1 :

1) On prépare une solution d'acide éthanóïque de concentration $C_1 = 0,10$ M. L'acide a un pK_a de 4,76. Quelle est l'équation de dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau ?

2) Calculer le pH de la solution d'acide éthanóïque.

3) L'acide éthanóïque est-il entièrement dissocié ?

Pour répondre à cette question, vous utiliserez la formule suivante : $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C}$, avec α le coefficient de dissociation de l'acide éthanóïque et C la concentration en acide éthanóïque.

4) On prépare une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $C_2 = 0,20$ M par dissolution. Le couple acide/base correspondant est NH_4^+/NH_3 de pK_a égal à 4,75. Écrire l'équation de la réaction.

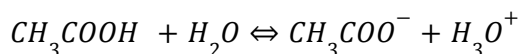
5) Quel est le pH de la solution d'ammoniac ? Arrondir à l'entier.

Correction :

Exercice n°1 :

1) Quelle est l'équation de dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau ?

L'équation de dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau est la suivante :



En effet on a ici une réaction acide-base mettant en jeu les deux couples suivants : CH_3COOH/CH_3COO^- et H_2O/H_3O^+ .

La dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau produit des ions éthanóate (CH_3COO^-) et des ions hydronium. Autrement dit, on obtient respectivement la base conjuguée de l'acide éthanóïque et l'acide conjugué de l'eau.

2) Calculer le pH de la solution d'acide éthanóïque.

L'acide éthanóïque a un pK_a , il s'agit alors d'un **acide faible**.

On peut ainsi calculer le pH de la solution avec la formule suivante :

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log(C_1)$$

L'acide éthanóïque a un pK_a égal à 4,76 et sa concentration est de 0,10 M, ainsi :

$$pH = \frac{1}{2} \times 4,76 - \frac{1}{2}\log(0,10)$$

$$pH = 2,88$$

⇒ Le pH de la solution est donc de **2,88**.

3) L'acide éthanoïque est-il entièrement dissocié ?

On cherche à connaître la valeur du coefficient de dissociation α , ainsi, on va utiliser la formule suivante :

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

Il faut qu'on calcule la concentration en ions hydronium.

On sait que :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-2,88}$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = 1,32 \cdot 10^{-3} M$$

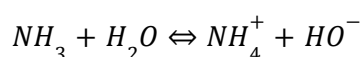
On peut donc remplacer dans la formule $[H_3O^+]$ et C par leur valeur respective :

$$\alpha = \frac{1,32 \times 10^{-3}}{0,10} = 0,0132 = 1,3\%$$

⇒ Le coefficient de dissociation alpha de l'acide éthanoïque est donc égal à **1,3%**.

L'acide éthanoïque n'est **pas entièrement dissocié** car le pourcentage de dissociation est inférieur à 100%.

4) On prépare une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $C_2 = 0,20 M$ par dissolution. Le couple acide/base correspondant est NH_4^+/NH_3 de pK_a égal à 4,75. Écrire l'équation de la réaction.



En effet, on a ici une réaction acide-base mettant en jeu les deux couples suivants : NH_4^+/NH_3 et H_2O/OH^- .

La réaction acide-base entre l'ammoniac et l'eau forme des ions ammonium (NH_4^+) et des ions hydroxyde (OH^-). Autrement dit, on obtient respectivement l'acide conjugué de l'ammoniac et la base conjuguée de l'eau.

5) Quel est le pH de la solution d'ammoniac ? Arrondir à l'entier.

Le couple NH_4^+/NH_3 ayant un pK_a , l'ammonium est alors un acide faible et l'ammoniac une base faible car un acide faible est toujours associé à une base faible.

On peut alors calculer le pH de la solution d'ammoniac avec la formule du pH d'une solution de monobase faible :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \times pK_a + \frac{1}{2} \times \log(C_2)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \times 4,75 + \frac{1}{2} \times \log(0,2)$$

$$pH = 9$$

⇒ Le pH de la solution d'ammoniac est donc égal à **9**.

Chimie analytique :
Formules de pH

Enoncés :

Exercice n°1 :

Données :

On souhaite préparer 50 mL de solution d'HCl dilué. On dilue 7 mL une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,5 M que l'on complète avec de l'eau distillée.

Quel est le pH de notre solution finale ?

Exercice n°2 :

Données :

$M(K) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

On dispose d'une solution de 25 mL contenant 22 mg d'hydroxyde de potassium KOH. Quel est le pH de cette solution ?

Corrections :

Exercice n°1 :

Pour commencer, on calcule la concentration en HCl dans notre solution diluée en s'appuyant sur la formule suivante :

$$\frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}}$$

On cherche la concentration en HCl de la solution fille :

Avec $C_{\text{mère}} = 0,5 \text{ M}$, $V_{\text{mère}} = 7 \text{ mL}$ et $V_{\text{fille}} = 50 \text{ mL}$

$$C_{\text{fille}} = \frac{C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}}}{V_{\text{fille}}} = \frac{0,5 \times 7}{50} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

⇒ La concentration en HCl de la solution fille est donc égale à **$7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$** .

On peut maintenant calculer le pH de la solution préparée :

HCl est un acide fort, on utilise ainsi la formule suivante pour calculer le pH de la solution finale :

$$pH = -\log(C)$$

$$\text{Ainsi } pH = -\log(7 \cdot 10^{-2}) = 1,15$$

⇒ Le pH de la solution finale est donc égal à **1,15**.

Exercice n°2 :

1) L'hydroxyde de potassium KOH est une base forte. Ainsi, pour calculer le pH de cette solution, on utilise la formule suivante :

$$pH = 14 + \log(C)$$

Ainsi avant de calculer le pH, il faut calculer la concentration en KOH dans notre solution :

$$[KOH] = \frac{n(KOH)}{V_{\text{solution}}} \text{ avec } n(KOH) = \frac{m(KOH)}{M(KOH)}$$

On a la masse molaire de KOH telle que :

$$M(KOH) = M(K) + M(O) + M(H) = 39 + 16 + 1 = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

⇒ La masse molaire de KOH vaut **56g.mol⁻¹**.

On peut ainsi calculer la quantité de matière en KOH :

$$\text{On a } m(KOH) = 22 \text{ mg} = 22 \cdot 10^{-3} \text{ g et } M(KOH) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ainsi :

$$n(KOH) = \frac{m(KOH)}{M(KOH)}$$

$$\Leftrightarrow n(KOH) = \frac{22 \times 10^{-3}}{56}$$

$$\Leftrightarrow n(KOH) = 3,93 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

⇒ La quantité de matière en KOH, $n(KOH)$, est donc égale à **3,93.10⁻⁴ moles**.

On a ainsi une concentration en KOH telle que :

$$[KOH] = \frac{n(KOH)}{V_{\text{solution}}}$$

$$\Leftrightarrow [KOH] = \frac{3,93 \times 10^{-4}}{25 \times 10^{-3}}$$

$$\Leftrightarrow [KOH] = 1,57 \times 10^{-2} \text{ M}$$

⇒ La concentration en KOH est donc égale à **1,57.10⁻² M**.

On peut désormais calculer le pH de cette solution d'hydroxyde de potassium :

$$pH = 14 + \log(1,57 \times 10^{-2}) = 12,2$$

⇒ Le pH de cette solution est donc de **12,2**.

Chimie analytique :
Titrages acide-base en milieux aqueux

Enoncés :

Exercice n°1 :

Données :

On veut neutraliser l'acide benzoïque par de l'ammoniac.

Avec :

- Formule brute de l'acide benzoïque : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- $\text{pK}_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,20$
- $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{initiale}} = 0,10 \text{ M}$
- $\text{pK}_a (\text{ammoniac}) = 9,25$
- $[\text{ammoniac}]_{\text{initiale}} = 0,20 \text{ M}$

- 1) De quel type de dosage s'agit-il ?
- 2) Donner la formule brute de l'ammoniac.
- 3) Ecrire l'équation de réaction du dosage.
- 4) Quelle est la valeur du pH au point équivalent ?

Exercice n°2 :

On dose une solution de méthylamine CH_3NH_2 (base faible) par une solution d'acide chlorhydrique.

Données :

- Volume initial de méthylamine : $V_B = 25,0 \text{ mL}$
- Concentration de méthylamine : $C_B = 0,10 \text{ M}$
- $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 10,6$
- Concentration d'acide chlorhydrique : $C_A = 0,20 \text{ M}$

- 1) Calculer le volume d'acide chlorhydrique à l'équivalence.
- 2) Calculer le pH de la solution pour les volumes d'acide chlorhydrique ajoutés suivants : 0 mL, 5,0 mL, 13,0 mL, à la demi-équivalence, au point d'équivalence.
- 3) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est adapté pour ce dosage ? Justifier.
 - A) Hélianthine (pH zone de virage : 3,1 - 4,4).
 - B) Rouge de méthyle (pH zone de virage : 4,2 - 6,3).
 - C) Bleu de bromothymol (pH zone de virage : 6,0 - 7,6).
 - D) Phénolphtaléine (pH zone de virage : 8,2 - 10,0).
 - E) Méthylorange (pH zone de virage : 3,1 - 4,4).
 - F) Thymolphthaléine (pH zone de virage : 9,3 - 10, 5).

Exercice n°3 :

Données :

On réalise le titrage d'une solution de 20 mL de HCl à 4×10^{-2} M par une solution de NaOH à $6,5 \times 10^{-2}$ M.

Calculer le pH pour un volume versé de NaOH de 10 mL, 15 mL et à l'équivalence.

Exercice n°4 :

Dans quel cas observe-t-on deux sauts de pH lors d'un titrage d'un mélange de bases par un acide fort ?

Exercice n°5 :

Données :

On considère le dihydrogénophosphate de sodium NaH_2PO_4 dissous dans l'eau. Les constantes d'acidité du système phosphorique sont les suivantes :

- $\text{pK}_{a1} = 2,1$
- $\text{pK}_{a2} = 7,2$

Quel est le pH de la solution à l'état initial ?

Exercice n°6 :

Données :

On veut neutraliser de l'acide formique (HCOOH) de concentration par une solution de soude (NaOH).

Données :

- $V(\text{HCOOH}) = 25 \text{ mL}$
- $C_0(\text{HCOOH}) = 0,10 \text{ M}$
- $C(\text{NaOH}) = 0,10 \text{ M}$
- $\text{pK}_a(\text{HCOOH}) = 3,8$

1) Calculer le volume à l'équivalence.

2) Calculer le pH à l'équivalence.

3) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est le plus adapté pour ce dosage ?

- A) Rouge de méthyle : 4,2 – 6,3.
- B) Bleu de bromothymol : 6,2 – 7,6.
- C) Phénolphthaléine : 8,2 – 10.

Exercice n°7 :

Données :

On considère l'acide carbonique, un diacide de pK_a successifs : $pK_{a1} = 6,3$ et $pK_{a2} = 10,3$.

Un titrage de cet acide est réalisé par une solution de NaOH ayant une concentration de 0,10 M. Parmi les indicateurs colorés cités suivants, lequel nous permettrait d'observer correctement le premier point équivalent ?

- A) Rouge de méthyle (pH zone de virage : 4,2 - 6,3).
- B) Bleu de bromothymol (pH zone de virage : 6,2 - 7,6).
- C) Phénolphthaléine (pH zone de virage : 8,3 - 10,0).
- D) Vert de bromocrésol (pH zone de virage : 3,8 - 5,4).

Exercice n°8 :

Données :

On considère l'acide sulfureux H_2SO_3 , un diacide de pK_a successifs : $pK_{a1} = 1,8$ et $pK_{a2} = 7,2$.

Un titrage de cet acide est réalisé par une solution de NaOH ayant une concentration de 0,10 M. Parmi les indicateurs colorés cités suivants, lequel nous permettrait d'observer correctement le premier point équivalent ?

- Rouge de méthyle (pH zone de virage : 4,2 - 6,3).
- Bleu de bromothymol (pH zone de virage : 6,2 - 7,6).
- Bleu de thymol (pH zones de virage : 1,2 - 2,8 et 8,0 - 7,6).
- Phénolphthaléine (pH zone de virage : 8,3 - 10,0).

Exercice n°9 :

On dose un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide acétique (CH_3COOH) par une solution de méthylamine (CH_3NH_2 , base faible).

Données :

- $[HCl] = 0,10$ M.
- $[CH_3COOH] = 0,10$ M.
- $[CH_3NH_2] = 0,20$ M.
- Volume initial du mélange acide : $V_0 = 25,0$ mL.
- $pK_a(CH_3COOH) = 4,8$.
- $pK_a(CH_3NH_3^+) = 10,6$.

1) Calculer le volume de méthylamine à l'équivalence pour chaque acide.

2) Calculer le pH de la solution pour les volumes de base ajoutés suivants : 0 mL, 5 mL, 10,0 mL, 12,5 mL, à la demi-équivalence du premier acide, à la demi-équivalence du second acide, au point d'équivalence et après le point équivalent.

Exercice n°10 :

Données :

On titre 30 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration $C_0 = 0,10 \text{ M}$ par une solution de soude (NaOH) de concentration $C = 0,10 \text{ M}$.

- 1) Calculer le volume à l'équivalence V_E .
- 2) Déterminer le pH à l'équivalence.
- 3) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est le plus adapté ?
 - A) Jaune de méthyle (pH zone de virage : 2,9 - 4,0).
 - B) Rouge de méthyle (pH zone de virage : 4,2 - 6,3).
 - C) Bleu de bromothymol (pH zone de virage : 6,2 - 7,6).
 - D) Phénolphthaléine (pH zone de virage : 8,2 - 10).

Corrections

Exercice n°1 :

1) De quel type de dosage s'agit-il ?

Il s'agit d'un dosage mettant en jeu un acide faible et une base faible, puisque les pK_a de ces espèces sont compris entre 0 et 14. Ainsi, ce ne sont ni un acide fort ni une base forte.

Explications :

La constante d'acidité K_a est définie par la formule suivante :

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

Or nous savons qu'un **acide fort est totalement dissocié** en solution aqueuse. Ainsi, la concentration $[AH]$ tend vers 0 et donc K_a tend vers l'infini ce qui implique également que pK_a tend vers 0 car $pK_a = -\log(K_a)$

On peut donc dire que lorsqu'un acide possède un pK_a non nul, il est alors "faible" car il possède une concentration $[AH]$ non nulle également. C'est-à-dire qu'il n'est pas complètement dissocié en solution.

2) Donner la formule brute de l'ammoniac.

⇒ La formule brute de l'ammoniac s'écrit **NH₃**.

Attention à ne pas confondre avec l'ammoniaque de formule brute NH₄OH !

3) Ecrire l'équation de réaction du dosage.

On cherche à écrire l'équation de la réaction du dosage.

Pour ce faire, nous devons calculer la différence de pK_a par la formule suivante :

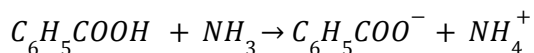
$$\Delta pK_a = pK_{a_2} - pK_{a_1} \text{ avec } pK_{a_2} = 9,25 \text{ et } pK_{a_1} = 4,20$$

$$\Leftrightarrow \Delta pK_a = 9,25 - 4,20$$

$$\Leftrightarrow \Delta pK_a = 5,05$$

On a donc une variation de pK_a supérieure à 4, ainsi la réaction est totale. Or, pK_{a2} étant supérieur à pK_{a1} , l'équilibre de la réaction est donc déplacé vers la droite et la réaction se fait dans le sens 1.

On peut donc écrire l'équation de réaction suivante :



4) Quelle est la valeur du pH au point équivalent ?

À l'équivalence, on a un mélange d'acide faible et de base faible introduits dans les proportions stoechiométriques. On utilise donc la formule suivante pour calculer le pH à l'équivalence :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}), \text{ avec } pK_{a1} = 4,20 \text{ et } pK_{a2} = 9,25.$$

Ainsi, on a :

$$\Leftrightarrow pH = \frac{1}{2} (4,20 + 9,25)$$

$$\Leftrightarrow pH = 6,73$$

$\Rightarrow$ Le pH au point équivalent est donc égal à 6,73.

Exercice n°2 :

1) Calculer le volume d'acide chlorhydrique à l'équivalence.

Avant de calculer le volume d'acide chlorhydrique à l'équivalence nous devons nous assurer de la faisabilité de la réaction. C'est-à-dire vérifier que la différence entre les deux pK_a soit supérieure à 4. On a ici un acide fort, l'acide chlorhydrique (HCl), dont le pK_a est donc égal à 0 en milieu aqueux, tandis que le pK_a de la méthylamine est égal à 10,6.

On calcule donc la différence entre ces deux pK_a , telle que :

$$\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$$

$$\Leftrightarrow \Delta pK_a = 10,6 - 0$$

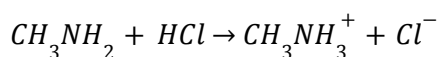
$$\Leftrightarrow \Delta pK_a = 10,6$$

$\Rightarrow$ La différence de pK_a , ΔpK_a , est égale à 10,6.

La différence étant supérieure à 4, la réaction est alors totale et le dosage peut bel et bien se faire. •

Ce dosage fait intervenir deux couples acide-base à savoir HCl/Cl^- et $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$.

Nous pouvons donc ensuite écrire l'équation de la réaction du dosage :



A partir de cette équation de réaction, on peut en déduire les quantités de matière des espèces à l'équivalence par la formule suivante :

Lors de cette réaction, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques donc $n_A = n_B$ car les coefficients stoechiométriques sont égaux à 1.

Avec respectivement n_A , la quantité de matière en HCl et n_B , la quantité de matière en CH_3NH_2 .

Or nous savons que $n = C \times V$, ainsi à l'équivalence:

$$\Leftrightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_B$$

On cherche donc à isoler V_A qui correspond au volume d'acide chlorhydrique au point d'équivalence :

$$\Leftrightarrow V_A = \frac{C_B \times V_B}{C_A} \quad \text{avec } C_B = 0,10 \text{ M}, V_B = 25,0 \text{ mL} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ L et } C_A = 0,20 \text{ M}$$

$$\Leftrightarrow V_A = \frac{0,10 \times 2,5 \times 10^{-2}}{0,20}$$

$$\Leftrightarrow V_A = 1,25 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$\Leftrightarrow V_A = 12,5 \text{ mL}$$

$\Rightarrow$ Le volume d'acide chlorhydrique HCl versé à l'équivalence est donc de **12,5 mL**.

2) Calculer le pH de la solution pour les volumes d'acide chlorhydrique ajoutés suivants : 0 mL, 5,0 mL, 13,0 mL, à la demi-équivalence, au point d'équivalence.

- Pour 0 mL :

On a uniquement notre base faible dans le bécher car on a pas encore commencé à ajouter l'acide chlorhydrique.

On calcule ainsi le pH de notre solution avec la formule suivante qui permet de déterminer le pH d'une base faible à l'état initial :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \times pK_a + \frac{1}{2} \times \log(C)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \times 10,6 + \frac{1}{2} \times \log(0,10)$$

$$pH = 11,8$$

Il faut vérifier les conditions d'application de la formule, ici $pH > pK_a + 1$ car $11,8 > 10,6 + 1$, les conditions sont donc vérifiées.

$\Rightarrow$ Le pH de la solution pour un volume d'acide chlorhydrique ajouté nul est donc égal à **11,8**.

- Pour 5,0 mL :

On se situe avant l'équivalence pour un volume d'acide chlorhydrique ajouté de 5 mL. On trouve ainsi dans le bécher de l'acide et sa base conjuguée, on a une solution tampon.

Il faut ainsi utiliser la formule suivante afin de calculer le pH de la solution :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_B \times V_B - C_A \times V_A}{C_A \times V_A}\right)$$

Avec $C_B = 0,10 \text{ M}$, $V_B = 25,0 \text{ mL}$, $C_A = 0,20 \text{ M}$ et $V_A = 5,0 \text{ mL}$

$$\Leftrightarrow pH = 10,6 + \log\left(\frac{0,1 \times 25,0 - 0,20 \times 5,0}{0,20 \times 5,0}\right)$$

$$\Leftrightarrow pH = 10,78$$

$\Rightarrow$ Le pH de la solution pour un volume d'acide chlorhydrique ajouté égal à 5,0 mL est de **10,78**.

- Pour 13,0 mL :

Ici, on se situe après l'équivalence car le volume équivalent est égal à 12,5 mL. Il n'y a donc plus de base dans notre bécher car elle a été entièrement transformée en son acide conjugué.

On utilise ainsi la formule suivante pour calculer le pH d'un acide fort :

$$pH = -\log(C)$$

$$\Leftrightarrow pH = -\log\left(\frac{C_A \times V_A - C_B \times V_B}{V_A + V_B}\right)$$

Avec $C_B = 0,10 \text{ M}$, $V_B = 25,0 \text{ mL}$, $C_A = 0,20 \text{ M}$ et $V_A = 13,0 \text{ mL}$

$$\Leftrightarrow pH = -\log\left(\frac{0,20 \times 13,0 - 0,10 \times 25,0}{13,0 + 25,0}\right)$$

$$\Leftrightarrow pH = 2,6$$

⇒ Le pH de la solution pour un volume d'acide chlorhydrique ajouté égal à 13,0 mL est de **10,78**.

- Pour la demi-équivalence :

A la demi-équivalence, c'est-à-dire lorsque la moitié de la base a été neutralisée, $pH = pK_a$.

⇒ A la demi-équivalence, soit pour un volume ajouté d'acide chlorhydrique égal à 6,25 mL ($V_{eq} = 12,5 \text{ mL}$) le pH de la solution est donc de **10,6**.

- A l'équivalence :

Au point d'équivalence, soit pour un volume ajouté d'acide chlorhydrique égal à 12,5 mL, toute la base a réagi avec l'acide. On trouve uniquement l'acide faible dans le bécher, $CH_3NH_3^+$.

On utilise ainsi la formule pour calculer le pH de la solution :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log(C))$$

$$\Leftrightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log\left(\frac{C_B \times V_B}{V_B + V_A}\right))$$

Avec $C_B = 0,10 \text{ M}$, $V_B = 25,0 \text{ mL}$, $C_A = 0,20 \text{ M}$ et $V_A = 12,5 \text{ mL}$

$$\Leftrightarrow pH = \frac{1}{2} (10,6 - \log\left(\frac{0,10 \times 25,0}{25,0 + 12,5}\right))$$

$$\Leftrightarrow pH = 5,9$$

⇒ Le pH de la solution à l'équivalence est de **5,9**.

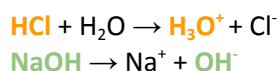
3) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est adapté pour ce dosage ? Justifier.

Le pH à l'équivalence doit être compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré, cela permet en effet lors d'une titration de repérer l'équivalence par un changement de couleur de la solution.

Ici le seul indicateur coloré dont la zone de virage comprend le pH à l'équivalence est le **rouge de méthyle** : $4,2 < 5,9 < 6,3$. C'est donc le seul indicateur coloré parmi cette liste à pouvoir être utilisé.

Exercice n°3 :

L'acide chlorhydrique (HCl) est un acide fort et la soude (NaOH) est une base forte. Nous savons donc que ces espèces chimiques vont se dissocier totalement dans l'eau selon les réactions suivantes :

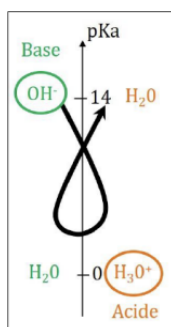


Ces équations de réactions nous permettent de déduire l'équation de la réaction de neutralisation suivante :

L'acide le plus fort des deux couples réagit avec la base la plus forte.
Pour déterminer le sens de la réaction on peut tracer le gamma :

On place les couples acide/base en fonction de leur pKa, H_3O^+ est un acide fort donc son pKa = 0 et OH^- est une base forte donc son pKa = 14. Ainsi, on place le couple avec le pKa le plus élevé, ici $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, en haut de l'axe, et le couple avec le pKa le plus faible, ici $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, en bas de l'axe.

On place ensuite les **réducteurs** de chaque couple à **droite** et les **oxydants** à **gauche** de l'axe. On peut ensuite tracer notre gamma.



On obtient donc l'équation de réaction suivante :



Na^+ et Cl^- sont des espèces spectatrices, elles ne participent pas à la réaction.

On peut donc calculer le volume équivalent à partir de cette équation de réaction :

A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, tel que :

$$\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1}$$

$$\text{Or } n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_0 \times V_0 \text{ et } n(\text{OH}^-) = C \times V_{eq}$$

$$\text{Donc : } C_0 \times V_0 = C \times V_{eq}$$

$$\Leftrightarrow V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$$

$$\Leftrightarrow V_{eq} = \frac{20 \times 4 \times 10^{-2}}{6,5 \times 10^{-2}}$$

$$\Leftrightarrow V_{eq} = 12,3 \text{ mL}$$

⇒ Le volume équivalent est donc égal à 12,3 mL.

- On cherche maintenant à calculer le pH après avoir versé 10 mL de NaOH :

Le volume versé est inférieur au volume à 12,3 mL, c'est-à-dire que l'on se situe avant l'équivalence.
Nous sommes donc en présence d'un acide fort : HCl. On utilise donc la formule suivante pour calculer le pH de la solution :

$$pH = -\log(C), \text{ avec } C = [HCl] = \frac{C_0 V_0 - C.V}{V_0 + V}$$

Avec $C_0 = 4.10^{-2} M$, $V_0 = 20 mL$, $C = 6,5.10^{-2} M$ et $V = 10 mL$.

A savoir que $C.V$ au numérateur correspond au nombre de moles de **NaOH** ajoutées et donc au nombre de moles de **HCl** transformées en H_2O .

On obtient donc :

$$pH = -\log\left(\frac{4 \times 10^{-2} \times 20 - 6,5 \times 10^{-2} \times 10}{20 + 10}\right)$$

$$\Leftrightarrow pH = 2,3$$

⇒ Le pH avant l'équivalence pour un volume de 10 mL de NaOH versé est donc égal à **2,3**.

- On cherche à déterminer la valeur du pH au point équivalent :

A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

$$\text{Autrement dit : } \frac{n(H_3O^+)}{1} = \frac{n(OH^-)}{1} \Leftrightarrow n(H_3O^+) = n(OH^-).$$

⇒ On a donc autant d'acide fort que de base forte, le pH à l'équivalence est alors égal à **7**.

- On cherche à déterminer la valeur du pH après avoir versé 15 mL de NaOH:

Le volume versé est supérieur à 12,3 mL, on se situe après l'équivalence.

Nous sommes en présence d'un excès de **NaOH** qui est une **base forte** donc le pH de la solution se calcule à partir de la formule suivante :

$$pH = 14 + \log(C)$$

$$\Leftrightarrow pH = 14 + \log\left(\frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}\right)$$

$$\Leftrightarrow pH = 14 + \log\left(\frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}\right)$$

Avec $C_0 = 4.10^{-2} M$, $V_0 = 20 mL$, $C = 6,5.10^{-2} M$ et $V = 15 mL$.

$$\Leftrightarrow pH = 14 + \log\left(\frac{6,5 \times 10^{-2} \times 15 - 4 \times 10^{-2} \times 20}{20 + 15}\right)$$

$$\Leftrightarrow pH = 11,7$$

⇒ Le pH après l'équivalence pour un volume de 15 mL de NaOH versé est donc égal à **11,7**.

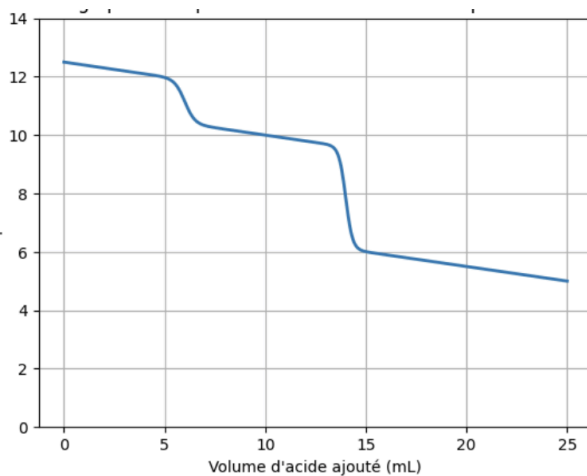
Exercice n°4 :

Le mélange peut être :

- Un **mélange composé d'une base forte et d'une base faible**, il y aura alors deux sauts de pH. Le premier saut correspondra à la neutralisation de la **base forte** et le second à la neutralisation de la **base faible**.

- Un **mélange de bases faibles**, à condition que $\Delta pK_a > 4$.

La courbe pourrait par exemple avoir cet aspect :



Par contre si $\Delta pK_a < 4$ ou dans le cas d'un mélange de bases fortes, on ne pourra alors pas doser ces bases séparément, il y aura alors un unique saut de pH.

Important : le premier saut de pH correspond toujours à la neutralisation de l'acide/ de la base la plus forte !

Exercice n°5 :

On cherche à déterminer le pH de la solution à l'état initial, on utilise ainsi la formule suivante :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}), \text{ avec } pK_{a_1} = 2,1 \text{ et } pK_{a_2} = 2,2$$

$$pH = \frac{1}{2} (2,1 + 7,2) = \frac{9,3}{2} = 4,65$$

⇒ Le pH de départ est d'environ **4,7**.

Exercice n°6 :

1) Calculer le volume à l'équivalence.

A l'équivalence, les réactifs sont présents en proportions stoechiométriques. On a donc $n_0 = n$ car ici les coefficients stoechiométriques sont égaux à 1. Or $n_0 = C_0 \times V_0$ et $n = C \times V_{eq}$.

Ainsi à l'équivalence on obtient l'équation suivante :

$$C_0 \times V_0 = C \times V_{eq}$$

$$\text{Avec } C_0 = 0,10 \text{ M}, V_0 = 25 \text{ mL et } C = 0,10 \text{ M}$$

$$\Leftrightarrow 0,10 \times 25 = 0,10 \times V_{eq}$$

$$\Leftrightarrow V_{eq} = 25 \text{ mL}$$

⇒ Le volume à l'équivalence est donc égal à **25 mL**.

2) Calculer le pH à l'équivalence.

On cherche à déterminer le pH à l'équivalence.

On peut ainsi utiliser la formule suivante pour un acide titré par une base forte : dans notre cas, l'acide titré est l'acide formique HCOOH et la base forte titrante est la soude NaOH .

$$\text{pH}_{eq} = 7 + \frac{1}{2} \times \text{pKa}_1 + \frac{1}{2} \times \log\left(\frac{C_0 \times V_0}{V_0 + V_{eq}}\right)$$

Avec $C_0 = 0,10 \text{ M}$, $V_0 = 25 \text{ mL}$, $V_{eq} = 25 \text{ mL}$ et $\text{pKa}_1 = 3,8$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{eq} = 7 + \frac{1}{2} \times 3,8 + \frac{1}{2} \times \log\left(\frac{0,10 \times 25}{25 + 25}\right)$$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{eq} = 7 + 1,9 + \frac{1}{2} \times \log(0,05)$$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{eq} = 8,2$$

$\Rightarrow$ Le pH à l'équivalence est donc égal à **8,2**.

3) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est le plus adapté pour ce dosage ?

Le pH à l'équivalence est basique et est égal à 8,2.

$\Rightarrow$ L'indicateur le plus adapté est le **phénolphtaléine** car sa zone de virage comprise entre 8,2 et 10 encadre le pH_{eq} .

Exercice n°7 :

1) On cherche tout d'abord à déterminer le pH de la solution à l'équivalence.

Nous sommes en présence de l'acide carbonique qui est un diacide ($\text{pKa}_1 = 6,3$ et $\text{pKa}_2 = 10,3$).

Nous pouvons déterminer la valeur du pH d'une solution contenant un diacide à l'aide de la formule suivante :

$$\text{pH}_{eq} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

Dans ce contexte précis on a donc :

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{eq} = \frac{6,3 + 10,3}{2} = 8,3$$

$\Rightarrow$ Le pH à l'équivalence est donc de **8,3**.

2) On cherche maintenant à déterminer l'indicateur coloré idéal pour repérer l'équivalence macroscopiquement.

On cherche un indicateur coloré dont la zone de virage comprend le pH d'équivalence, qui est égal à 8,3.

La phénolphthaléine possède justement une zone de virage autour de cette valeur de pH : elle change de couleur lorsque le pH est proche de 8,3.

Ainsi, le changement de couleur se produit au voisinage de l'équivalence, ce qui permet de la repérer correctement.

⇒ **La phénolphtaléine** est donc un indicateur adapté pour ce dosage.

Exercice n°8 :

1) On cherche tout d'abord à déterminer le pH de la solution à l'équivalence.

Nous sommes en présence d'une solution d'acide sulfureux H_2SO_3 , un diacide ($pK_{a1} = 1,8$; $pK_{a2} = 7,2$).

Nous pouvons déterminer la valeur du pH d'une solution contenant un diacide à l'aide de la formule suivante :

$$pH_{eq} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$
$$\Leftrightarrow pH_{eq} = \frac{1}{2} (1,8 + 7,2) = 4,5$$

⇒ Le pH de la solution à l'équivalence est de **4,5**.

2) On cherche maintenant à déterminer l'indicateur coloré idéal pour repérer l'équivalence macroscopiquement.

On cherche un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH d'équivalence, qui est égal à 4,5.

Le rouge de méthyle possède une zone de virage autour de cette valeur de pH : il change de couleur lorsque le pH est proche de 4,5.

Ainsi, le virage de l'indicateur se produit au voisinage de l'équivalence, ce qui permet de la repérer facilement.

⇒ **Le rouge de méthyle** est donc l'indicateur le plus adapté.

Exercice n°9 :

1) Calculer le volume de méthylamine à l'équivalence pour chaque acide.

On cherche le volume de méthylamine à verser pour atteindre la première équivalence.

La différence entre les pKa de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique est supérieure à 4 :

$$\Delta pK_a = pK_a(CH_3NH_3^+) - pK_a(CH_3COOH) = 10,6 - 4,8 = 5,8$$

Par conséquent, lors du dosage par la méthylamine, les deux acides sont neutralisés successivement et de manière bien distincte. On observe donc deux sauts de pH sur la courbe de dosage, correspondant chacun à la neutralisation d'un acide.

Il y a ainsi deux points (ou volumes) d'équivalence distincts : le premier pour l'acide fort HCl, le second pour l'acide acétique CH_3COOH .

L'acide fort est dosé en premier, étant donné que, lors d'un titrage, les réactifs sont introduits en proportion stoechiométriques, on a donc :

$$C_0 \times V_0 = C \times V_{eq1} \text{ soit } n(base) = n(acide)$$

Avec C_0 la concentration en acide chlorhydrique et V_0 le volume initial de la solution.

Or on sait que $C_0 = 0,1 \text{ M}$ et que $V_0 = 25 \text{ mL}$.

Donc $n(\text{HCl}) = 0,1 \times 25 = 2,5 \text{ mol}$

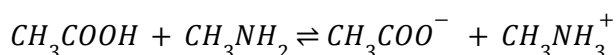
On aura donc à l'équivalence :

$$C_0 \times V_0 = C \times V_{eq1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_0 \times V_0}{C} = V_{eq1}$$

$$\Leftrightarrow V_{eq1} = \frac{0,1 \times 25}{0,2} = 12,5 \text{ mL}$$

Suite à la titration complète de HCl (acide fort), c'est au tour de la deuxième réaction de titrage entre l'acide acétique et la base selon la réaction de titrage suivante :



On a donc la réaction d'une base faible sur un acide faible.

On cherche le volume de méthylamine à verser pour atteindre la deuxième équivalence.

Lors d'une réaction de titrage, les réactifs sont introduits en proportion stoechiométriques.

On a donc :

$$C_1 \times V_0 = C \times V_{eq2}$$

Avec C_1 la concentration en acide acétique et V_0 le volume initial de la solution.

$$\Leftrightarrow \frac{C_1 \times V_0}{C} = V_{eq2}$$

$$\Leftrightarrow V_{eq2} = \frac{0,1 \times 25}{0,2} = 12,5 \text{ mL}$$

Il faut donc également 12,5 mL de méthylamine pour atteindre l'équilibre de cette réaction.

En tenant compte du fait que les deux acides sont présents simultanément dans la solution, on observe un premier saut de pH correspondant à la neutralisation complète du HCl pour un volume de méthylamine de **12,5 mL**. Un second saut de pH apparaît ensuite lors de la neutralisation de l'acide acétique, après l'ajout de 12,5 mL supplémentaires de titrant, soit pour un volume total de **25 mL** de méthylamine.

$$V_{eq1} = 12,5 \text{ mL}$$

$$V_{eq2} = 25,0 \text{ mL}$$

2) Calculer le pH de la solution pour les volumes de base ajoutés suivants : 0 mL, 5 mL, 10,0 mL, 12,5 mL, à la demi-équivalence du premier acide, à la demi-équivalence du second acide, au point d'équivalence et après le point équivalent.

On cherche le pH de la solution à différents niveaux de volume de méthylamine :

a) À l'instant initial de la réaction, aucun volume de méthylamine n'a été versé.

Les espèces présentes en solution sont les suivantes :

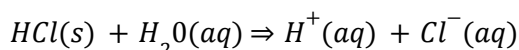
- L'eau qui est le solvant,

- L'acide chlorhydrique qui est un acide fort,
- L'acide acétique qui est un acide faible.

HCl n'existe pas en solution du fait de la caractéristique de l'acide qui est qualifié comme un acide fort : sa réaction avec l'eau est **totale**

Pour rappel, l'espèce qui se verra imposer le pH sera l'espèce réagissant avec l'eau en solution. C'est la réaction prépondérante. Cette réaction prépondérante est définie par la réaction NON SPONTANÉE entre la base la plus forte présente en solution et l'acide le plus fort présent en solution.

On a ainsi l'équation de réaction suivante :



La réaction prépondérante non spontanée est donc la réaction entre H^+ , l'acide le plus fort présent en solution, et l'eau en tant que base (pour rappel, H_2O est une espèce amphotère, et joue donc à la fois le rôle d'acide et de base). C'est cette réaction qui régira le pH.

Les espèces présentes en solution sont les suivantes, l'eau qui est le solvant, l'acide chlorhydrique qui est un acide fort, et l'acide acétique qui est un acide faible.

La réaction prépondérante est donc la réaction d'un acide fort sur l'eau.

Pour calculer le pH dans ce contexte, on utilise la formule suivante :

$$[\text{H}^+] = 0,10 \\ \Leftrightarrow \text{pH} = 1$$

$\Rightarrow$ Pour un volume ajouté de 0 mL de méthylamine, la solution aura donc un pH de 1.

b) On cherche le pH de la solution à différents niveaux de volume de méthylamine ici 5 mL : la réaction de titrage a donc débuté.

Les espèces présentes en solution sont les suivantes, l'eau en tant que solvant, l'acide chlorhydrique qui a commencé à réagir avec le méthylamine mais qui n'est pas épuisé, l'acide conjugué du méthylamine formé lors de la réaction de titrage, et l'acide acétique qui n'a pas commencé à être titré à ce stade.

Il n'y a pas de méthylamine en solution car il a entièrement réagit avec l'acide chlorhydrique.

Bilan de réaction prépondérante :

Étant donné que H^+ n'a pas été totalement éliminé, la réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort sera la même réaction que pour le calcul précédant. À savoir la réaction entre l'eau et H^+ .

On a donc :

H^+ étant un acide fort on va avoir :

$$\text{pH}_{V_1 = 5\text{mL}} = -\log([\text{H}^+])$$

Quantité de base ayant réagit avec l'acide chlorhydrique :

$$n_B = C_B \times V_1 \text{ avec } C_B = 0,20 \text{ M et } V_1 = 5,00 \text{ mL}$$

$$\Leftrightarrow n_B = 0,20 \times 5,00 = 1,00 \text{ mol}$$

Il y a donc autant de moles d'acide chlorhydrique qui a réagit avec le méthylamine.

$$\begin{aligned} n(\text{HCl})_{\text{restant}} &= n_0 - n_1 \text{ avec } n_0 = 2,50 \text{ mol et } n_1 = 1,00 \text{ mol} \\ \Leftrightarrow n(\text{HCl})_{\text{restant}} &= 2,50 - 1,00 \\ \Leftrightarrow n(\text{HCl})_{\text{restant}} &= 1,50 \text{ mol} \end{aligned}$$

Calcul du volume total :

$$\begin{aligned} V_{\text{Total}} &= V_0 + V_B \text{ avec } V_0 = 25,0 \text{ mL et } V_B = 5,00 \text{ mL} \\ \Leftrightarrow V_{\text{Total}} &= 25,0 + 5,00 \\ \Leftrightarrow V_{\text{Total}} &= 30,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

On peut donc à présent calculer la concentration en ion oxonium afin de déterminer la valeur du pH avec la formule donnée par la détermination de la réaction prépondérante non spontanée.

$$[\text{H}^+] = \frac{1,50}{30,0} = 0,050 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_{V_1=5\text{mL}} &= -\log([\text{H}^+]) \\ \Leftrightarrow \text{pH}_{V_1=5\text{mL}} &= -\log([0,050]) \\ \Leftrightarrow \text{pH}_{V_1=5\text{mL}} &= 1,30 \end{aligned}$$

⇒ Pour un volume ajouté de 5 mL de méthylamine, la solution aura donc un pH de 1,30.

c) On cherche le pH de la solution à différents niveaux de volume de méthylamine ici 10 mL : la réaction de titrage a donc débuté.

On est dans la même situation que pour les deux calculs précédents du pH, la réaction prépondérante reste celle d' H_3O^+ sur l'eau.

Nous n'avons pas atteint l'équivalence, il y a toujours les mêmes espèces en solution : l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide conjugué du méthylamine et l'acide acétique.

$$\begin{aligned} n_B &= C_B \times V_2 \text{ avec } C_B = 0,20 \text{ M et } V_2 = 10,00 \text{ mL} \\ \Leftrightarrow n_B &= 0,20 \times 10,00 \\ \Leftrightarrow n_B &= 2,00 \text{ mol} \end{aligned}$$

Nous calculons ensuite la quantité de matière d'HCl restant en solution.

$$\begin{aligned} n(\text{HCl})_{\text{restant}} &= n_0 - n_B \text{ avec } n_0 = 2,50 \text{ mol et } n_B = 2,00 \text{ mol} \\ \Leftrightarrow n(\text{HCl})_{\text{restant}} &= 2,50 - 2,00 \\ \Leftrightarrow n(\text{HCl})_{\text{restant}} &= 0,50 \text{ mol} \end{aligned}$$

Calcul du volume total :

$$\begin{aligned} V_{\text{Total}} &= V_0 + V_B \text{ avec } V_0 = 25 \text{ mL et } V_B = 10 \text{ mL} \\ \Leftrightarrow V_{\text{Total}} &= 25 + 10 \\ \Leftrightarrow V_{\text{Total}} &= 35 \text{ mL} \end{aligned}$$

On peut donc à présent calculer la concentration en ion oxonium afin de déterminer la valeur du pH avec la formule donnée par la détermination de la réaction prépondérante non spontanée.

$$[H^+] = \frac{0,50}{35}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 0,0143 \text{ M}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH_{V_2 = 10 \text{ mL}} = -\log([H^+])$$

$$\Leftrightarrow pH_{V_2 = 10 \text{ mL}} = -\log(1,43 \times 10^{-2})$$

$$\Leftrightarrow pH_{V_2 = 10 \text{ mL}} = 1,90$$

⇒ Pour un volume ajouté de 10 mL de méthylamine, la solution aura donc un pH de **1,90**.

d) On cherche le pH de la solution à différents niveaux de volume de méthylamine ici 12,5 mL : la réaction de titrage est donc à l'équivalence.

Nous sommes dans la situation de **l'équivalence**, assez de base a été versée pour neutraliser totalement la quantité d'HCl présente en solution. Il n'y a donc plus de H^+ provenant d'HCl en solution, ni de méthylamine.

Les espèces présentes en solution sont les suivantes, l'eau en tant que solvant, **l'acide conjugué du méthylamine** formé lors de la réaction de titrage, et **l'acide acétique** qui n'a pas commencé à être titré à ce stade. À l'équivalence, il n'y a plus d'acide chlorhydrique ni de méthylamine.

La réaction prépondérante imposant le pH est la réaction entre la base la plus forte (ici l'eau) et l'acide le plus fort (ici l'acide acétique) soit la réaction d'un acide faible en milieu aqueux.

Dans cette situation, le pH se détermine par la formule suivante :

$$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log(C))$$

Il faut donc déterminer la concentration d'acide éthanoïque à ce stade de la réaction :

$$C_{(CH_3COOH)} = \frac{n}{V_{Total}}$$

Calcul du volume total :

$$V_{Total} = V_0 + V_B \text{ avec } V_0 = 25 \text{ mL et } V_B = 12,5 \text{ mL}$$

$$\Leftrightarrow V_{Total} = 25 + 12,5$$

$$\Leftrightarrow V_{Total} = 37,5 \text{ mL}$$

Ainsi :

$$C_{(CH_3COOH)} = \frac{2,50}{37,5}$$

$$\Leftrightarrow C_{(CH_3COOH)} = 0,067 \text{ M}$$

Maintenant que nous avons déterminé la concentration en acide acétique nous pouvons calculer le pH :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log(C))$$

$$\Leftrightarrow pH = \frac{1}{2} (4,8 - \log(0,067))$$

$$\Leftrightarrow pH = 2,98$$

$\Rightarrow$ Pour un volume ajouté de 12,5 mL de méthylamine, la solution aura donc un pH de **2,98**.

e) On cherche le pH de la solution à différents niveaux de volume de méthylamine ici à la demi-équivalence de l'acide acétique.

À la demi-équivalence, le pH équivaut au pKa du couple acide-base de la solution, soit ici à **4,8**.

Démonstration :

Le titrage de l'acide acétique par le méthylamine a débuté, les espèces présentes en solution sont donc l'eau en tant que solvant, l'**acide acétique** qui a commencé à être titré, l'acide conjugué du méthylamine et la **base conjugué de l'acide acétique !**

La réaction imposant le pH (entre l'acide le plus fort présent en solution et la base la plus forte) est la réaction entre l'acide acétique et sa base conjugué.

On a donc une réaction prépondérante non spontanée d'un acide sur sa base conjugué. C'est une solution tampon. +++

Dans cette situation le pH se détermine selon la relation suivante :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_{base}}{C_{acide}}\right)$$

Il faut donc déterminer les concentrations respectives en acide et en base conjugué à la demi-équivalence.

$$V_{Total} = V_0 + V_B \text{ avec } V_0 = 25 \text{ mL et } V_b = 12,5 + 6,25 = 18,75 \text{ mL}$$

$$\Leftrightarrow V_{Total} = 25 + 18,75$$

$$\Leftrightarrow V_{Total} = 43,75 \text{ mL}$$

$$\text{On sait que } C = \frac{n}{V_{Total}}$$

$$n_0(CH_3COOH) = 0,1 \times 25,0 = 2,5 \text{ mol}$$

Déterminons la quantité d'acide acétique consommée, correspondant à la quantité de méthylamine ayant réagi avec l'acide acétique ou encore à l'avancement de la réaction.

$$n_B = 0,2 \times 6,25 = 1,25 \text{ mol}$$

$$n_1(CH_3COOH) = n_0(CH_3COOH) - n_B$$

$$\Leftrightarrow n_1(CH_3COOH) = 2,50 - 1,25 = 1,25 \text{ mol}$$

$$\Leftrightarrow n_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,25 \text{ mol}$$

On a donc à ce stade de la réaction 1,25 mol d'acide acétique et la même quantité de sa base conjuguée.

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{n_1}{V_{\text{Total}}}$$

$$\Leftrightarrow C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1,25}{43,75}$$

$$\Leftrightarrow C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,86 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Maintenant que nous avons déterminé la concentration en acide acétique nous pouvons calculer le pH :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acide}}}\right)$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log\left(\frac{2,86 \times 10^{-2}}{2,86 \times 10^{-2}}\right)$$

Les concentrations se simplifient et $\log(1)$ vaut 0.

Le pH vaut donc la valeur du pKa du couple acide-base lors de la demi-équivalence.

$\Rightarrow$ Pour un volume de demi-équivalence, la solution aura donc un pH de 4,8.

f) On cherche le pH de la solution à différents niveaux de volume de méthylamine ici à l'équivalence finale (VB = 25,00mL)

Dans cette situation, la base a entièrement neutralisé les deux acides présents initialement dans la solution. De ce fait il ne reste en solution que : l'eau en tant que solvant, l'acide conjugué du méthylamine, la base conjuguée de l'acide acétique.

Voici le bilan de la situation suivante :

$$V_{\text{Total}} = 50 \text{ mL} \Rightarrow C = 0,10 \text{ M}$$

On peut ainsi calculer le pH en utilisant la formule du pH d'un acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log(C))$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (10,6 - \log(0,10))$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \times (11,6)$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = 5,8$$

$\Rightarrow$ A l'équivalence, la solution aura un pH de 5,8.

Exercice n°10 :

1) Calculer le volume à l'équivalence V_E .

On cherche le volume à l'équivalence. Or on sait qu'à l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, on obtient ainsi l'égalité suivante :

$$n_{HCl} = n_{OH^-}$$

Car les coefficients stoechiométriques de l'équation de réaction acido-basique entre les couples HCl/Cl^- et H_2O/OH^- sont égaux à 1..

$$\text{Or } n_0 = C_0 \times V_0 \text{ et } n = C \times V_E.$$

Ainsi :

$$\Leftrightarrow C_0 \times V_0 = C \times V_E$$

$$\text{Avec } C_0 = 0,10 \text{ M}, V_0 = 30 \text{ mL}, \text{ et } C = 0,10 \text{ M}$$

$$\Leftrightarrow 0,10 \times 30 = 0,10 \times V_E$$

$$\Leftrightarrow V_E = \frac{0,10 \times 30}{0,10}$$

$$\Leftrightarrow V_E = 30 \text{ mL}$$

⇒ Le volume à l'équivalence est donc égal à **30 mL**.

2) Déterminer le pH à l'équivalence.

Lors d'un titrage d'un acide fort par une base forte, la solution à l'équivalence contient uniquement un sel neutre ($NaCl$) et de l'eau.

⇒ On a ainsi un pH équivalent neutre, autrement dit égal à **7**.

3) Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel est le plus adapté ?

On vient de déterminer la valeur du pH équivalent égale à 7.

On cherche ainsi un indicateur coloré dont la zone de virage encadre ce pH équivalent :

⇒ **Le bleu de bromothymol** est ainsi l'indicateur coloré le plus adapté car sa zone de virage comprise entre 6,2 et 7,6 encadre parfaitement le pH d'équivalence.