

Cette réaction est totale, unique et instantanée.

b) Les ions potassium étant indifférents (comme les ions sodium), la réaction serait la même.

c) Méthode des tangentes et méthode de la dérivée.

d) A l'équivalence, tous les ions hydroxyde apportés par la solution de base ont réagi avec les ions oxonium initialement présents dans la solution d'acide.

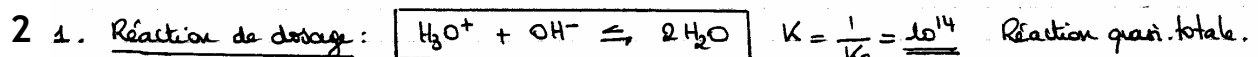
e) A l'équivalence, hormis le solvant et les ions hydroxyde et oxonium issus de son autoprotolyse, les espèces majoritaires sont les ions sodium (apportés par la solution de base) et les ions chlorure (apportés par la solution d'acide). On est donc alors en présence d'une solution de chlorure de sodium (eau salée) de formule $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et de pH égal à 7,0.

f) A l'équivalence : $n(\text{HO}^-)_E = n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 \Rightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B_E}$ et $C_A = \frac{C_B \cdot V_{B_E}}{V_A}$

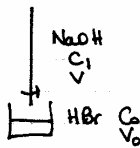
Soit : $C_A = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 12}{20} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

g) Le volume V_{B_E} va changer : FAUX car les quantités d'acide et de base introduites restent les mêmes.

Le saut de pH sera plus petit : VRAI car les solutions sont plus diluées.



2. Initialement : $[\text{Br}^-]_i = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$ $[\text{Na}^+]_i = \frac{C_V}{V_0 + V}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$ $[\text{OH}^-]_i = \frac{C_V}{V_0 + V}$



• Pour $V < V_E$: $[\text{Na}^+]$ et $[\text{Br}^-]$ sont les mêmes que précédemment.

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{V < V_E} = \frac{C_0 V_0 - C_V}{V_0 + V}$ et $[\text{OH}^-]_{V < V_E} = \varepsilon$.

• Pour $V > V_E$: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{V > V_E} = \varepsilon$ et $[\text{OH}^-]_{V > V_E} = \frac{C_V - C_0 V_0}{V_0 + V}$

3. Pour $V < V_E$: $\gamma = \gamma_{\text{Na}^+} + \gamma_{\text{Br}^-} + \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = (\Lambda^\circ_{\text{Br}^-} + \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} + (\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} - \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_V}{V_0 + V}$

d'où $\gamma(V_0 + V) = \underbrace{(\Lambda^\circ_{\text{Br}^-} + \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) C_0 V_0}_{\text{cte}} + \underbrace{(\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} - \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) C_V}_{\text{pente 1}}$

Pour $V > V_E$: $\gamma = \gamma_{\text{Na}^+} + \gamma_{\text{Br}^-} + \gamma_{\text{OH}^-} = (\Lambda^\circ_{\text{Br}^-} - \Lambda^\circ_{\text{OH}^-}) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} + (\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \Lambda^\circ_{\text{OH}^-}) \frac{C_V}{V_0 + V}$

d'où $\gamma(V_0 + V) = \underbrace{(\Lambda^\circ_{\text{Br}^-} - \Lambda^\circ_{\text{OH}^-}) C_0 V_0}_{\text{cte}} + \underbrace{(\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \Lambda^\circ_{\text{OH}^-}) C_V}_{\text{pente 2}}$

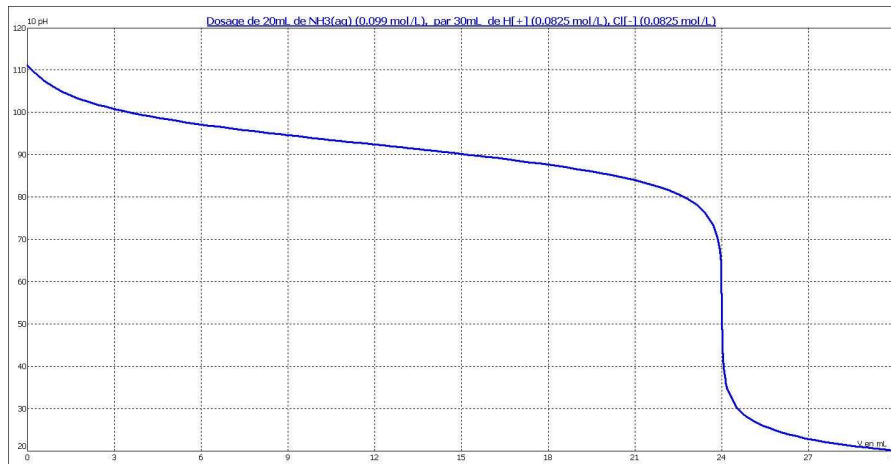
4. La courbe de dosage conductimétrique est composée de 2 droites, une première de pente négative car $\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} < \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et une deuxième de pente positive.

On peut de plus comparer les 2 pentes en valeur absolue car $\Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} > \Lambda^\circ_{\text{OH}^-}$ donc $|\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} - \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}| = 300 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $|\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \Lambda^\circ_{\text{OH}^-}| = 250 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

donc $| \text{pente 1} | > | \text{pente 2} |$

5. A l'équivalence : $C_0 V_0 = C_V V_E$ avec $V_E = 9 \text{ mL} \Rightarrow C_0 = \frac{C_V V_E}{V_0} = \frac{0,1 \times 9}{20}$
 $\Rightarrow C_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3. a. L'équivalence est pour $n(\text{NH}_3 \text{ initial}) = n(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé}) \Rightarrow V_{\text{eq}} = 24 \text{ mL}$



b. • **pH initial à $V_1 = 0$** : pH d'une base faible dans l'eau donc RP : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
 $K_{\text{eq}} = K_e/K_A = 10^{-4,8} \Rightarrow$ supposée très limitée $\Rightarrow [\text{HO}^-] = (K_{\text{eq}} \times C_i)^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = 11,1$

• **pH à $V_1 = 12 \text{ mL}$** : pH à la demi-équivalence du dosage donc $\text{pH} = \text{pK}_A = 9,2$

• **pH à $V_1 = 24 \text{ mL}$** : pH d'un acide faible NH_4^+ dans l'eau à la concentration $C = C_0 V_0 / (V_0 + V_1)_{\text{eq}}$ donc
 RP : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{\text{eq}} = K_A = 10^{-9,2} \Rightarrow$ RP peu avancée $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_A + \text{pC}) = 5,3$

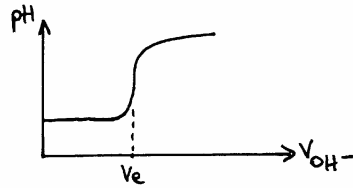
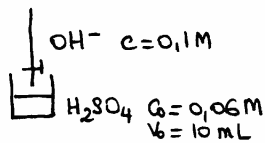
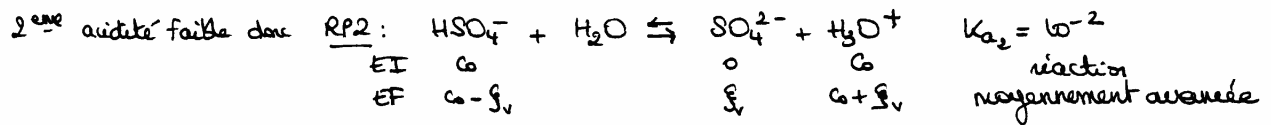
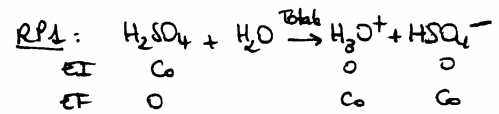
c. • **pH à $V_1 = 14 \text{ mL}$** : pH juste après la demi équivalence, NH_3 et NH_4^+ sont en quantité comparable :
 $[\text{NH}_3] = (C_0 V_0 - C_1 V_1) / (V_0 + V_1)$ et $[\text{NH}_4^+] = C_1 V_1 / (V_0 + V_1) \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A + \log([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]) = 9,05$

d. • **Ajout de 1 mL de soude à 0.1 mol.L^{-1}** soit $n = 10^{-4} \text{ mol}$: HO^- réagit avec NH_4^+ pour donner NH_3 :
 $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $K_{\text{eq}} = K_A/K_e = 10^{4,8} \Rightarrow$ Quasi-totale
 $\Rightarrow [\text{NH}_3] = (C_0 V_0 - C_1 V_1 + n) / (V_0 + V_1)$ et $[\text{NH}_4^+] = (C_1 V_1 - n) / (V_0 + V_1)$
 $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A + \log([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]) = 9,14$

• **Ajout de 1 mL d'eau** : pas de variation de pH car les volumes n'interviennent pas dans la formule d'Henderson donc **pH = 9,05**

4

1.

a) pH de H_2SO_4 : 1^{re} acidité forte

réaction
moyennement avancée

$$\Rightarrow K_{a2} = 10^{-2} = \frac{S_V(C_0 + S_V)}{C_0 - S_V} \Rightarrow S_V = 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 + S_V = 6,77 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

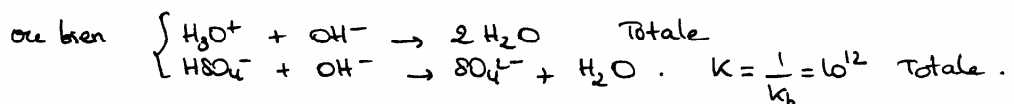
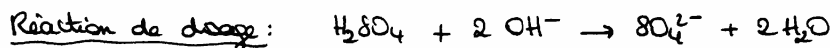
$$\Rightarrow \text{pH} = 1,17$$

On est bien dans la zone de pH où HSO_4^- et SO_4^{2-} sont en qte comparable.

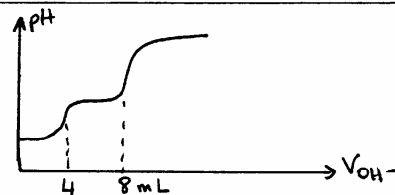
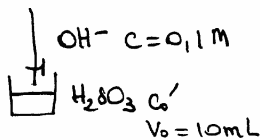
$$\text{On a: } [\text{HSO}_4^-] = 5,23 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,77 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

b) Les 2 acidités de H_2SO_4 sont dosées en m temps par OH^- car la 1^{re} acidité est forte et la 2^{ème} est presque forte ($\text{p}K_a = 2$) donc OH^- réagit sur SO_4^{2-} en m temps que sur HSO_4^- . On observera donc qu'un seul saut de pH qui correspondra aux 2 acidités.

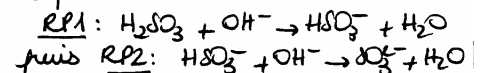
A l'équivalence: $\frac{n_{\text{OH}^-}}{2} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow \frac{C_V V_e}{2} = C_0 V_0 \Rightarrow V_e = \frac{2 C_0 V_0}{C} = \underline{\underline{12 \text{ mL}}}$



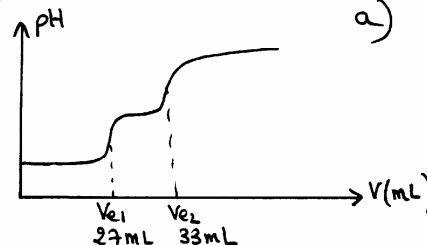
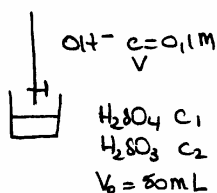
2.



a) 2 sauts car $\Delta \text{p}K_a > 4$ donc les 2 acidités sont dosées séparément



b) Calcul de C_0 : 1^{re} équivalence: $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3} \Rightarrow C_0' V_0 = C V_{e1}$
 ou 2^e — : $n_{\text{OH}^-} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_3} \Rightarrow 2 C_0' V_0 = C V_{e2} \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} C_0' V_0 = C V_{e1} \\ 2 C_0' V_0 = C V_{e2} \end{matrix}} \right\} \underline{\underline{C_0' = 0,04 \text{ M}}}$

3. Titrage de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$:

a) Pour V_{e1} , les espèces dosées sont: H_3O^+ provenant de H_2SO_4 , HSO_4^- et la 1^{re} acidité de H_2SO_3 car $\text{p}K_{a2}(\text{HSO}_3^-) = 2$ et $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,8$ donc $\Delta \text{p}K_a < 4$.

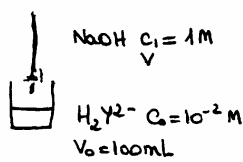
On a alors:

① $n_{\text{OH}^- \text{ versé}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3} + 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

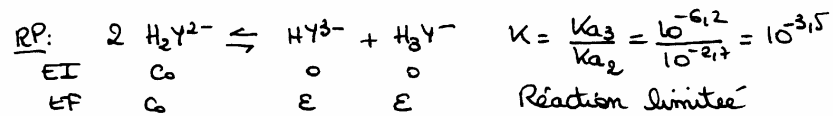
Pour V_{e2} , OH^- dose HSO_4^- restant en solution donc $n_{\text{OH}^- \text{ versé}} = n_{\text{HSO}_4^-}$ ②

b) ① : $C V_{e1} = C_2 V_0 + 2 C_1 V_0$
 ② : $C (V_{e2} - V_{e1}) = C_2 V_0 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} C V_{e1} = C_2 V_0 + 2 C_1 V_0 \\ C (V_{e2} - V_{e1}) = C_2 V_0 \end{matrix}} \right\} \Rightarrow \begin{cases} C_2 = 0,012 \text{ M} \\ C_1 = 0,021 \text{ M} \end{cases}$

5



a) pH initial: H_2Y^{2-} dans l'eau. H_2Y^{2-} est un ampholyte.



$$\rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_{a2} + pK_{a3}) = \underline{4,45} \quad (DP \text{ de } H_2Y^{2-}).$$

Initialement, H_2Y^{2-} prédomine dans la solution, on néglige H_4Y , Y^{4-} , ainsi que HY^{3-} et H_3Y^{-} .
 $[H_2Y^{2-}] = 10^{-2} M = C_0$ $[HY^{3-}] = [H_3Y^{-}] = \varepsilon = 10^{-3,5} M$

b) 1^{er} dosage: RP1: $H_2Y^{2-} + OH^{-} \rightarrow HY^{3-} + H_2O$ $K = \frac{1}{K_{b3}} = 10^{7,8}$ Totale.

On dose H_2Y^{2-} donc $[H_2Y^{2-}] \downarrow$ et $[HY^{3-}] \uparrow$

On ne dose pas une seule acidité car $pK_{a4} - pK_{a3} = 10,3 - 6,2 = 4,1$

donc on obtient bien à l'équivalence 0% de H_2Y^{2-} et 100% HY^{3-} et 0% de Y^{4-} .

1^{re} équivalence: $n_{OH^{-}} = n_{H_2Y^{2-}} \Rightarrow C_1 V_1 = C_0 V_0 \Rightarrow \underline{V_1 = 1 mL}$

2^e dosage: RP2: $HY^{3-} + OH^{-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H_2O$ $K = \frac{1}{K_{b4}} = 10^{7,7}$ Réaction limitée

Cette réaction n'est pas totale, HY^{3-} est un acide trop faible pour être dosé par OH^{-} donc il n'y aura pas de 2^e saut de pH (normalement visible à $V_{e2} = 2 mL$).

On voit sur les courbes de % qu'à 2 mL, on n'a pas 0% de HY^{3-} et 100% de Y^{4-} .

c) $V = 0,5 mL$: 1/2 équivalence: $pH = pK_{a3} = 6,2$ $[H_2Y^{2-}] = [HY^{3-}] = 50\% C_0$.

$V = 1 mL$: 1^{re} équivalence: 100% HY^{3-} pH d'un ampholyte: $2HY^{3-} \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + Y^{4-}$
 $pH = \frac{1}{2} (pK_{a3} + pK_{a4}) = \underline{8,25}$

$V = 1,5 mL$: 2^{ème} 1/2 équivalence: $pH = pK_{a4} = 10,3$ $[HY^{3-}] = [Y^{4-}] = 50\% C_0$.

$V = 2 mL$: $[HY^{3-}] = 15\% C_0$ et $[Y^{4-}] = 85\% C_0$ donc $pH = pK_{a4} + \log \frac{85}{15} = \underline{11,0}$

d) RP2: $HY^{3-} + OH^{-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H_2O$ $K = 10^{7,7}$ $V = 2 mL$
 EI $\frac{C_0 V_0}{V_0 + V} = 9,8 \cdot 10^{-3} M$ $\frac{C(V - V_{e1})}{V_0 + V} = 9,8 \cdot 10^{-3} M$ 0

EF $9,8 \cdot 10^{-3} - g_v$ $9,8 \cdot 10^{-3} - g_v$ g_v $\Rightarrow K = \frac{g_v}{(9,8 \cdot 10^{-3} - g_v)^2} = 10^{7,7}$

$$\Rightarrow \underline{g_v = 8,5 \cdot 10^{-3} M}$$

$$\text{donc } \underline{[Y^{4-}] = 8,5 \cdot 10^{-3} = 85\% C_0} \text{ et } \underline{[HY^{3-}] = 9,8 \cdot 10^{-3} - 8,5 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} M = 15\% C_0}.$$

On retrouve bien ces % sur la courbe. On ne voit donc pas de 2^e saut de pH car HY^{3-} n'est pas dosé totalement.

e) pH à l'équivalence = 8,25. donc le pH (début de virage de l'indicateur) = $8,25 - 0,8 = 7,45$
 et le pH (fin " " " " " ") = $8,25 + 0,8 = 9,05$

D'après le graphe, le ΔV correspondant est: $\Delta V \approx 0,1 mL$

En effet pour pH = 7,45, le pH est donné par: $pH = pK_{a3} + \log \frac{[HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = pK_{a3} + \log \frac{CV}{C_0 V_0 - CV}$

$$\Rightarrow V = 0,95 mL$$

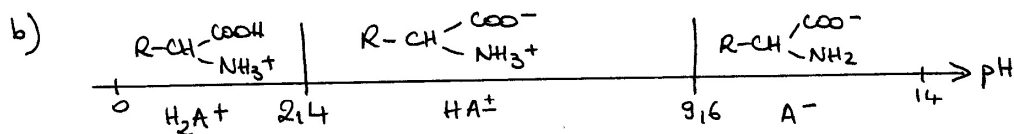
Pour pH = 9,05, le pH est donné par: $pH = pK_{a4} + \log \frac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = pK_{a4} + \log \frac{C(V - V_{e1})}{C_0 V_0 - C(V - V_{e1})}$

$$\Rightarrow V = 1,05 mL$$

$$\text{donc } \Delta V = 0,1 mL \text{ d'où } \frac{\Delta V}{V_{e1}} = \frac{0,1}{1} = 10\%$$

Il y aurait donc une imprécision $\frac{\Delta V}{V_{e1}}$ de 10% sur le dosage donc ce n'est pas une méthode adaptée pour ce dosage. Le saut de pH n'est pas assez marqué pour un dosage colorimétrique.

- 6 a) $pK_{a1} = 2,14$ est associée au groupement $RCOOH/RCOO^-$ le plus acide.
 $pK_{a2} = 9,6$ est associée au groupement RNH_3^+/RNH_2 le plus basique.



- c) La leucine en solution aqueuse est sous forme $HA^\pm$. Il s'agit de calculer le pH d'un ampholyte.

RP: $2 HA^\pm = H_2A^+ + A^-$ $K_{eq} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-9,6}}{10^{-2,14}} = 10^{-7,2}$ RP peu avancée

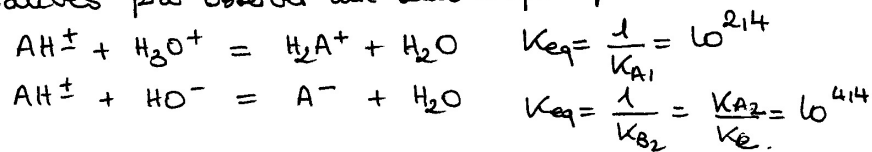
EI C_i 0 0

Eg $\approx C_i$ ε ε $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \underline{5,9}$

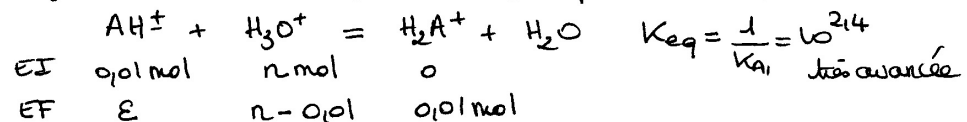
$$K_e = \frac{\varepsilon^2}{C_i^2} \Rightarrow \varepsilon = 0,1 \sqrt{10^{-7,2}} = 10^{-4,16} \text{ mol.L}^{-1}$$

On vérifie que $[H_3O^+]_e \ll \varepsilon$ et $[HO^-]_e \ll \varepsilon$ car nous avons négligé les réactions de $HA^\pm$ sur l'eau en tant qu'acide ou base ainsi que l'autoprotolyse de l'eau.

- d) Le dosage de la leucine par HCl ou par NaOH ne sont pas assez quantitatives pour observer un saut de pH exploitable:

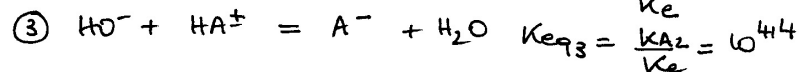
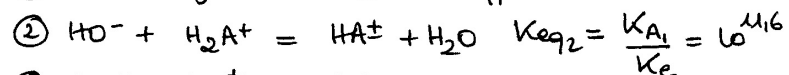


- e) Avant le dosage, la leucine réagit avec H_3O^+ pour donner H_2A^+ :



Dans le bécher, il y a 0,01 mol de H_2A^+ et $(n - 0,01)$ mol de H_3O^+ à doser.

Réactions de dosage: ① $HO^- + H_3O^+ = 2H_2O$ $K_{eq1} = 10^{14}$



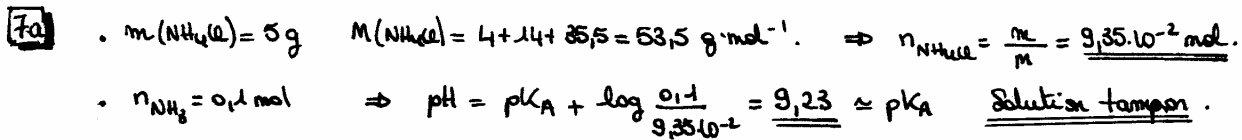
En comparant les constantes d'équilibre, sachant qu'il y a 2 sauts de pH, on associe le premier saut de pH au dosage de H_3O^+ et de H_2A^+ .

Le 2^e saut de pH correspond au dosage de $HA^\pm$.

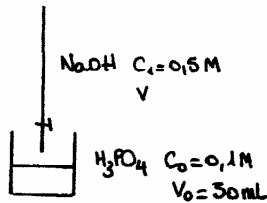
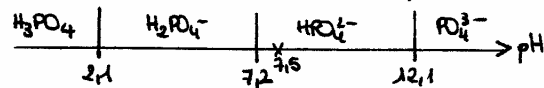
- Relation à la 1^{ère} équivalence: $n_{OH^- \text{ versé}} = n_{H_3O^+} + n_{H_2A^+} \Rightarrow C_0 V_{e1} = (n - 0,01) + 0,01$
 $V_{e1} = 15 \text{ mL} \Rightarrow n = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

- Relation à la 2^e équivalence: $n_{OH^- \text{ versé depuis } V_{e1}} = n_{HA^\pm} \Rightarrow C_0 (V_{e2} - V_{e1}) = 0,01 \text{ OK.}$
 $V_{e2} = 25 \text{ mL}$

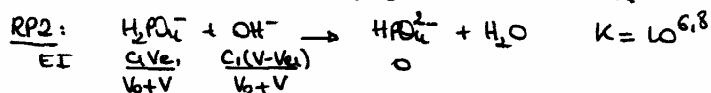
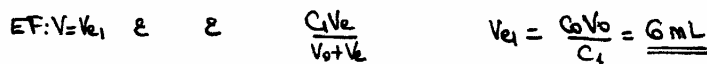
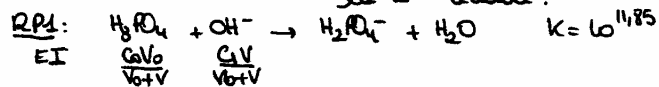
La 1^{ère} équivalence est aisément détectable par pH-métrie mais ne permet de déterminer que la concentration en H_3O^+ . La 2^e équivalence est détectable par conductimétrie et permet de calculer la concentration en leucine. L'ajout de HCl en excès permet donc de déterminer avec précision la teneur en leucine.



7b)

a. Obtention d'une solution tampon à $\text{pH} = 7,5$:

À $\text{pH} = 7,5$, les espèces H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} prédominent. Il faut donc doser la 1^{ère} acidité de H_3PO_4 entièrement puis doser partiellement la 2^{ème} acidité.

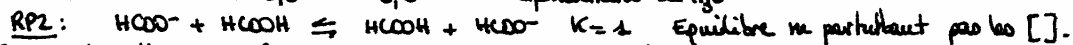
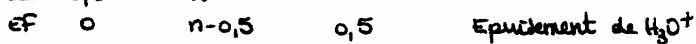
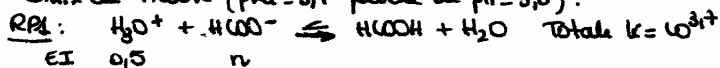


Alors $\frac{C_1 (V - V_{e1})}{2C_1 V - C_1 V} = 10^{0,3} \Rightarrow V = V_{e1} \left(\frac{1 + 2 \cdot 10^{0,3}}{1 + 10^{0,3}} \right) = 10 \text{ mL}$ de NaOH.

b. Obtention d'une solution tampon à $\text{pH} = 6,9$:

Raisonnement identique avec $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{6,9 - 7,2} = 10^{-0,3} \Rightarrow V = V_{e1} \frac{1 + 2 \cdot 10^{-0,3}}{1 + 10^{-0,3}} = 8 \text{ mL}$

7c)

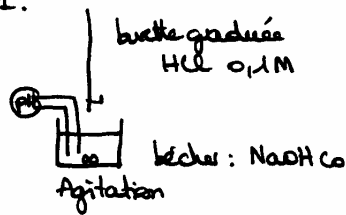
a. pH d'une solution d'acide fort à $C_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\text{pH} = \text{pC}_0 = -\log 0,5 = 0,3$ b. Choix de HCOOK ($\text{pK}_A = 3,7$ proche de $\text{pH} = 3,5$).

On veut $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{n - 0,5}{0,5} = 3,7 \Rightarrow n = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

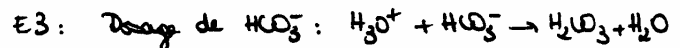
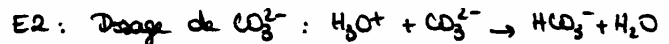
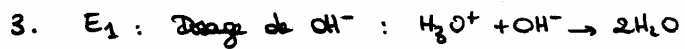
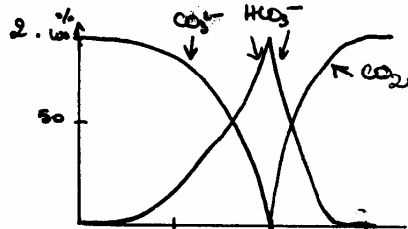
8

Dosage d'une solution de soude carbonatée :

1.



pHmètre avec :
 - 1 électrode de travail : électrode de verre
 - 1 électrode de référence : électrode au Calomel saturée.



Les 2 basicités de CO₃²⁻ sont dosées séparément car $\Delta pK_a \approx 4$.

E₁ ne peut être repérée avec précision car la différence de pH entre le début du dosage et après la 1^{ère} équivalence est : $12,5 - 10,3 = 2,2$. Le saut de pH est trop faible pour permettre une méthode des tangentes.
 En fait, après avoir dosé OH⁻, on se retrouve avec une solution de CO₃²⁻, base forte dans l'eau donc le pH est supérieur à 10,3.

4. Choisir l'indicateur (pK_a = 3,7) car le 2^{ème} saut de pH est plus grand.

5. $V_{e3} - V_{e2} = 27,3 - 20,1 = 7,2 \text{ mL}$ de HCl pour doser HCO₃⁻ de nb de moles initial à CO₃²⁻.

$$(V_{e3} - V_{e2}) \cdot C_{\text{HCl}} = V_0 \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} \Rightarrow C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{7,2 \times 0,1}{20} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

V_{e2} correspond au dosage de CO₃²⁻ et OH⁻ donc $V_{e2} \times C_{\text{HCl}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} \times V_0 + C_{\text{OH}^-} \cdot V_0$

$$\Rightarrow C_{\text{OH}^-} = \frac{0,1 \times 20,1 - 2,4 \cdot 10^{-2} \times 30}{30} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{OH}^- \text{ initial}} = 4,3 \cdot 10^{-2} + 2 \times 2,4 \cdot 10^{-2} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. Point I : pH d'une solution de (OH⁻ + CO₃²⁻). OH⁻ impose le pH

$$\text{Donc } \text{pOH} = \text{pOH} = -\log 0,043 = 1,37 \text{ donc } \text{pH} = 14 - 1,37 = 12,6$$

Point M : [CO₃²⁻] = [HCO₃⁻] donc pH = pK_{a2} = 10,3 I (0 mL, 12,6)
 M (15,9 mL, 10,3)

Point E₂ : pH d'une solution de HCO₃⁻ dans l'eau, ampholyte

$$\text{donc } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8,35 \quad \text{E}_2 (20,1 \text{ mL}, 8,35)$$

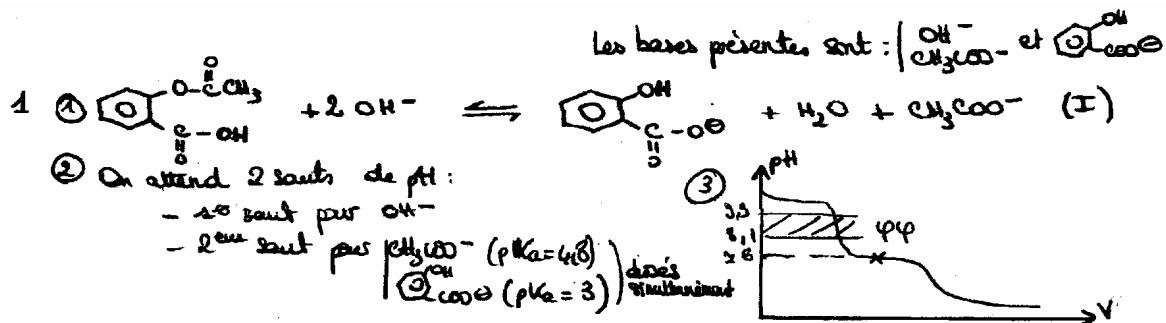
Point M' : [HCO₃⁻] = [H₂CO₃] donc pH = pK_{a1} = 6,4 M' (27,7 mL, 6,4)

Point E₃ : pH d'une solution de H₂CO₃ dans l'eau avec [H₂CO₃] = $\frac{0,024 \times 16}{16 + 16,3} = 0,0126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 H₂CO₃ est un acide faible

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pC}_{\text{H}_2\text{CO}_3}) = \frac{1}{2} (6,4 - \log 0,0126) = 4,15$$

E₃ (27,3 mL, 4,15)

9



④. On dose 25 cm³ de la solution de départ par l'acide sulfurique considéré comme diacide fort. la 1^{ère} réaction prépondérante est l'action de OH^- par H^+ : $2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ réaction totale (II)
 Le pH à l'équivalence est voisin de 7. Mais le saut de pH élevé permet d'utiliser la pH comme indicateur coloré.
 L'utilisation de cet indicateur permet d'enter le dosage de Oc1ccccc1C(=O)O et de CH_3COO^- .

2 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,5 \text{ mL}$ $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $V_0 = 25 \text{ mL}$

D'après (II) : $C(\text{H}_2\text{SO}_4) \times V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2} \Rightarrow n_{\text{OH}^-} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ réagi avec H_2SO_4

Le nb de moles de OH^- au départ dans 25 cm³ = $n_{\text{OH}^-}^0 = 0,1 \times 25 \cdot 10^{-3} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Le nb de moles de OH^- qui a réagi avec l'aspirine dans 25 cm³ =

$n'_{\text{OH}^-} = n_{\text{OH}^-}^0 - n_{\text{OH}^-} = 25 \cdot 10^{-4} - 9,5 \cdot 10^{-4} = 15,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Le nb de moles de OH^- qui a réagi dans une solution de 100 mL d'aspirine

$n''_{\text{OH}^-} = 4 \times 15,5 \cdot 10^{-4} = 62 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

3 D'après (I) $n''_{\text{OH}^-} = 2 n_{\text{aspirine}} \Rightarrow n_{\text{asp}} = 31 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$M_{\text{asp}} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow m_{\text{asp}} = 558 \text{ mg}$

4 L'indication 500 mg est une valeur approximative. En fait, il y a de l'excipient dans un comprimé d'aspirine.