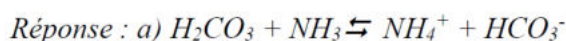
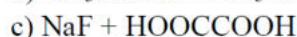
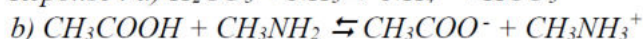


Chapitre 8 : Propriétés acide-base.

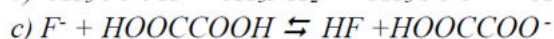
3) Compléter et pondérer les équations ioniques des réactions suivantes, calculer la constante d'équilibre de chacune des réactions :



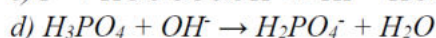
$$K_{\text{equ}} = 794$$



$$K_{\text{equ}} = 7,08 \cdot 10^5$$

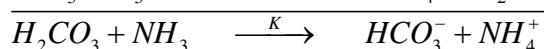
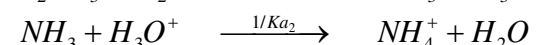
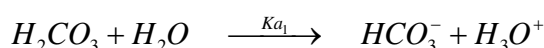


$$K_{\text{equ}} = 74,1$$

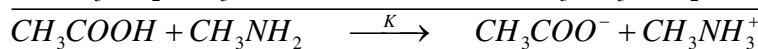
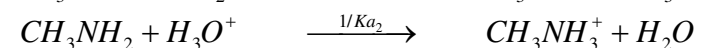
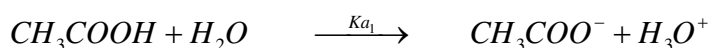
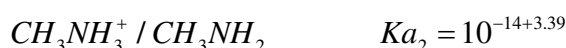
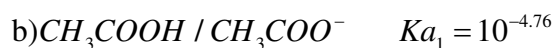


$$K_{\text{equ}} = 3,89 \cdot 10^{13}$$

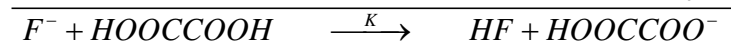
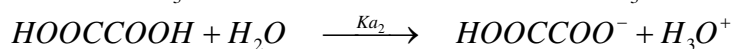
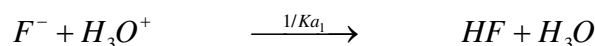
Solution



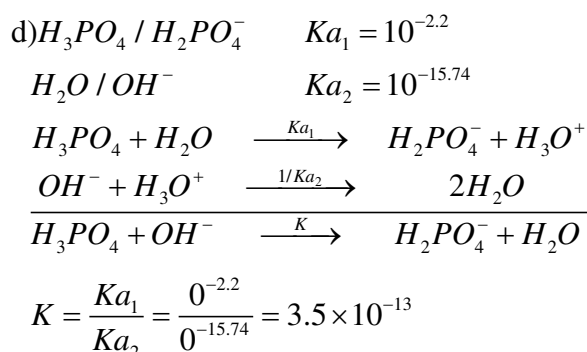
$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{4 \times 10^{-7}}{5.62 \times 10^{-10}} = 794$$



$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4.76}}{10^{-14+3.39}} = 7.08 \times 10^5$$



$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-1.27}}{10^{-3.14}} = 74.1$$



- 4) Identifier la nature des composés ci-dessous. Dissocier les sels et identifier la nature de chaque ion. Calculer, en utilisant la formule approximée adéquate, le pH de solutions de chacun de ces composés à une concentration = 0,100 M.

- | | | |
|--|-------------------------------------|-----------------------|
| a) KOH | b) HF | c) KNO ₃ |
| d) NH ₄ Cl | e) CaSO ₄ | f) HClO ₄ |
| g) H ₂ NNH ₂ | h) Na ₂ HPO ₄ | i) NaHSO ₄ |
| j) CH ₃ NH ₃ NO ₂ | k) KH ₂ PO ₄ | l) HI |

Réponses : a) base forte pH = 13,00 ; b) acide faible pH = 2,07 ; c) K⁺ : ion spectateur, NO₃⁻ : base de force nulle pH = 7 ; d) NH₄⁺ : acide faible, Cl⁻ : base de force nulle pH = 5,12 ; e) Ca²⁺ : ion spectateur, SO₄²⁻ : base faible pH = 7,76 ; f) acide fort pH = 1 ; g) base faible pH = 10,74 ; h) Na⁺ : ion spectateur, HPO₄²⁻ : ampholyte pH = 9,79 ; i) Na⁺ : ion spectateur, HSO₄⁻ : acide faible (base de force nulle) pH = 1,46 ; j) CH₃NH₃⁺ : acide faible, NO₂⁻ : base faible pH = 5,81 ; k) K⁺ : ion spectateur, H₂PO₄⁻ : ampholyte pH = 4,68 ; l) acide fort pH = 1.

Solutions (Uniquement le calcul des pH)

- a) KOH. Base forte : pH = 14 + log .01 = 13

- b) HF. Acide faible :

$$pK_{BH^+}(HF) = 3.14 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{BH^+} - \log C_{BH^+}) = \frac{1}{2}(3.14 - \log 0.1) = 2.07$$

- c) KNO₃. Sel d'acide fort et de base forte : pH = 7

- d) NH₄Cl. Sel de base faible ($\Rightarrow$ acide faible) et d'acide fort ($\Rightarrow$ base nulle). Le pH est déterminé par l'acide faible : $pK_{BH^+}(NH_4^+) = 9.25 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(9.25 - \log 0.1) = 5.13$

- e) CaSO₄. On a $CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ et $SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + OH^-$

$$\text{Base faible : } pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa) + \log C = 7 + \frac{1}{2}(1.92 - 1) = 7.46$$

- f) HClO₄. Acide fort. pH = 1.

- g) H₂NNH₂. Base faible. $pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa) + \log C = 7 + \frac{1}{2}(8.48 - 1) = 10.74$

- h) Na₂HPO₄. Ampholyte. $pH = \frac{1}{2}(pKa_2 + pKa_3) = \frac{1}{2}(7.2 + 12.38) = 9.79$

- i) NaHSO₄. $NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$. Acide faible. $pH = \frac{1}{2}(1.92 + 1) = 1.46$

j) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_2$. Mélange équimolaire d'acide faible et de base faible.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(14 - 3.39 + 3.29) = 6.95$$

k) KH_2PO_4 . Ampholyte. $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(2.15 + 7.20) = 4.68$

l) HI . Acide fort. $pH = 1$

5) Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant :

a) 50,0 mL de K_2HPO_4 0,46 M et 100,0 mL de K_3PO_4 0,19 M

b) 30,0 mL de NH_3 0,25 M et 15,0 mL de HCl 0,10 M

c) 75,0 mL de KOH 0,30 M et 150 mL de HClO_4 0,030 M

d) 10,0 mL de HCl 0,30 M et 100 mL de NaCl 0,60 M

e) 50,0 mL de NaOH 0,12 M et 100 mL de NH_4Cl 0,075 M

f) 25, 0 mL de NH_3 0,24 M et 30,0 mL de NH_4Cl 0,050 M

g) 20,0 mL de HNO_3 0,35 M et 50,0 mL de HNO_2 0,15 M

h) 16,0 mL de HF 0,40 M et 64,0 mL de NH_3 0,10 M

i) 17,0 mL de HClO_4 0,0050 M et 23,0 mL de HBr 0,020 M

Réponses : a) $pH = 12,3$; b) $pH = 9,85$; c) $pH = 12,9$; d) $pH = 1,56$; e) $pH = 9,85$;
f) $pH = 9,85$; g) $pH = 1,0$; h) $pH = 6,20$; i) $pH = 1,87$.

Solutions

a) $n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 23 \text{ mmol}$ $n_{\text{PO}_4^{3-}} = 19 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = 12.38 + \log \frac{19}{23} = 12.3$

b) $n_{\text{NH}_3} = 7.5 \text{ mmol}$ $n_{\text{HCl}} = 1.5 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = 9.25 + \log \frac{7.5 - 1.5}{1.5} = 9.85$

c) $n_{\text{KOH}} = 22.5 \text{ mmol}$ $n_{\text{HClO}_4} = 4.5 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = 14 + \log \frac{22.5 - 4.5}{22.5} = 12.9$

d) $n_{\text{HCl}} = 3 \text{ mmol}$ $n_{\text{NaCl}} = 60 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = -\log \frac{3}{110} = 1.56$

e) $n_{\text{NaOH}} = 6 \text{ mmol}$ $n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 7.5 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = 9.25 + \log \frac{6}{7.5 - 6} = 9.85$

f) $n_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mmol}$ $n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.5 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = 9.25 + \log \frac{6}{1.5} = 9.85$

g) $n_{\text{HNO}_3} = 7.5 \text{ mmol}$ $n_{\text{HNO}_2} = 7.5 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = -\log \frac{7.5}{70} = 0.97$

h) $n_{\text{HF}} = 6.4 \text{ mmol}$ $n_{\text{NH}_3} = 6.4 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = \frac{1}{2}(3.15 + 9.25) = 6.2$

i) $n_{\text{HClO}_4} = 0.085 \text{ mmol}$ $n_{\text{HBr}} = 0.46 \text{ mmol}$ $\rightarrow pH = -\log \frac{0.085 + 0.46}{40} = 1.87$

car $pK_{a_{\text{HClO}_4}} = -8.6 \cong pK_{a_{\text{HBr}}} = -8$. Tous les deux sont totalement ionisés

7) Calculer le volume de NaOH 0,800 M à ajouter à 100 mL d'acide acétique 0,700 M pour obtenir un tampon de $pH = 5,00$.

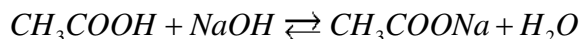
Réponse : $V = 55,5 \text{ cm}^3$.

Pour réaliser un tampon avec un acide faible, il faut que son pKa soit proche du pH souhaité. Ce qui est le cas ici : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.75$.

Le nombre de mole de CH_3COOH au départ est de $n = V \cdot c = 100 \times 0.7 = 70$ mmole

Rappel : il est en général plus facile de travailler en mmole : $1 \text{ mmole} = 10^{-3} \text{ mole}$

La réaction est :



On construit alors un tableau d'avancement :

mmole	CH_3COOH	$+\text{OH}^-$	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+\text{H}_2\text{O}$
Initial	70	x		0	0
Réaction	$-x$	$-x$		$+x$	$+x$
Final	$70-x$	0		x	x

On utilise alors la formule des tampons. Comme on travaille sur le même volume, on peut utiliser le nombre de moles.

$$pH = pK_a + \log \frac{c_B}{c_A} = pK_a + \log \frac{n_B}{n_A} \Rightarrow 5 = 4.75 + \log \frac{x}{70-x} \Rightarrow \log \frac{x}{70-x} = 0.25$$

$$\Rightarrow \frac{x}{70-x} = 10^{0.25} \Rightarrow x = (70-x)10^{0.25} \Rightarrow x = \frac{70 \times 10^{0.25}}{1+10^{0.25}} = 44.80 \text{ mmol}$$

Finalement :

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{n}{c} = \frac{44.80}{0.8} = 56 \text{ cm}^3$$

10) On introduit progressivement 30,0 mL de NaOH 0,10 M dans 10,0 mL d'un acide bifonctionnel (H_2X). On trace le graphique $pH = f(V_{\text{NaOH}})$ (voir ci-dessous).

a) Déterminer, à partir de cette courbe de titrage, les pK de H_2X .

b) Conseiller un indicateur coloré à utiliser et indiquer le rapport entre le nombre de mole à titrer et le nombre de mole de titrant lorsqu'on détermine l'équivalence de ce titrage grâce à l'indicateur en question.

c) Calculer la concentration molaire de H_2X .

d) Vérifier par calcul la valeur du pH pour 14 cm³ de NaOH ajouté.

e) Dessiner grossièrement, en calculant 6 valeurs de pH (sans tenir compte de la dilution), la courbe de neutralisation, par du HCl 0,10 M, de 10,0 mL du sel "neutre" (Na_2X) dérivé de l'acide (H_2X) dont les pK ont été déterminés au point a. Prendre comme concentration pour Na_2X , la valeur calculée au point c. Quels points seraient modifiés si on tenait compte de la dilution ?

Réponses :

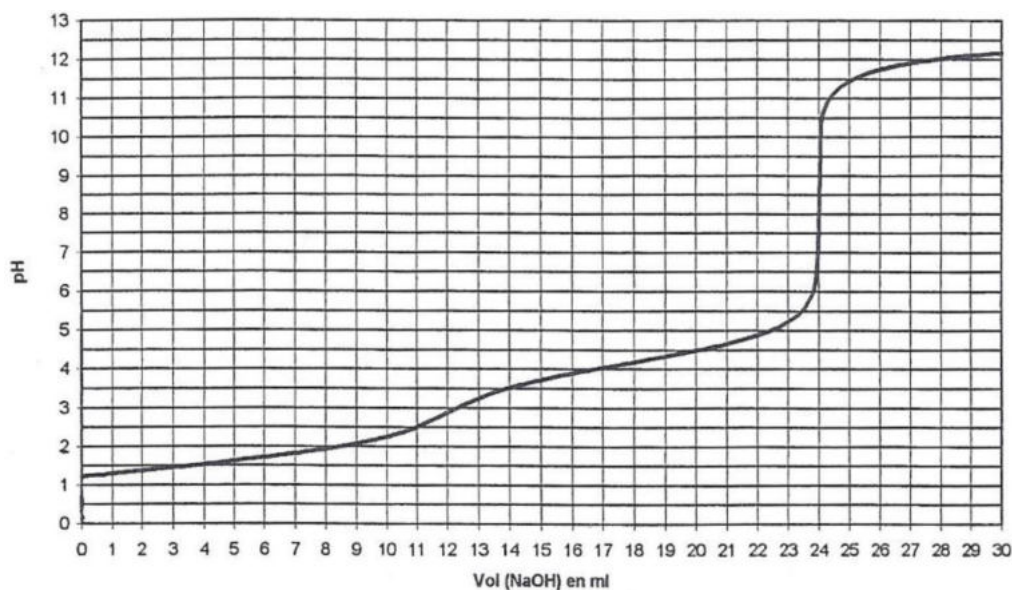
a) $pK_1 = 1,70$ et $pK_2 = 4,20$

b) La phénolphtaléine – $n_{\text{H}_2\text{X}}/n_{\text{NaOH}} = 1/2$

c) $C = 0,12 \text{ M}$

d) $pH = 3,50$

e) $V = 0 \text{ mL } pH = 8,64$; $V = 6 \text{ mL } pH = 4,20$; $V = 12 \text{ mL } pH = 2,95$;
 $V = 18 \text{ mL } pH = 1,70$; $V = 24 \text{ mL } pH = 1,31$; $V = 30 \text{ mL } pH = 1,22$.



Solution

a) Voir courbe de titrage.

Première demi-équivalence : $V_{NaOH} = 6 \text{ ml} \Rightarrow pK_{a1} = pH = 1.7$

Première équivalence : $V_{NaOH} = 12 \text{ ml}$

Deuxième demi-équivalence : $V_{NaOH} = 18 \text{ ml}$

Deuxième équivalence : $V_{NaOH} = 24 \text{ ml}$

b) Phénolphtaléine

c) $C = \frac{24 \times 0.1}{2 \times 10} = 0.12 \text{ M}$

d) On fait un tableau d'avancement (en mmole)

Vol NaOH cm ³	H_2X	HX^-	X^{--}
0	12		
12		12	
14		10	2

$\Rightarrow pH = pK_{a2} + \log \frac{n_b}{n_a} = 4.2 + \log \frac{2}{10} = 3.5$

e) Tableau d'avancement en mmole

V_{HCl} ml	X^{-2}	HX^-	H_2X	H_3O^+	pH
0	12				$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a2} + \log C) = 8.64$
6	6	6			$pH = pK_{a2} = 4.2$
12		12			$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 2.95$
18		6	6		$pH = pK_{a1} = 1.7$
24			12		$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C) = 1.31$
30				6	$Ph = -\log C = 1.22$

- 11) On prépare 100,0 mL de solution en dissolvant, dans l'eau, 176 mg de chlorhydrate d'alanine ($\text{HOOC-CHCH}_3\text{-NH}_3^+ \text{Cl}^-$). Pour vérifier la concentration de la solution obtenue, on titre 10,0 mL de cette solution par du NaOH $1,00 \cdot 10^{-2}$ M.
- Calculer quelques points caractéristiques et tracer la courbe de titrage attendue.
 - Calculer le pH attendu après l'ajout de 3,00 mL de NaOH.
 - Calculer le pH attendu après l'ajout de 20,0 mL de NaOH.
 - On sait que l'on devra titrer des solutions de ce même composé sans disposer d'un pHmètre. Choisir un indicateur coloré adapté pour détecter une équivalence de ce titrage.
 - Lors d'un titrage colorimétrique de 10,0 mL d'une solution de $\text{HOOC-CHCH}_3\text{-NH}_3^+ \text{Cl}^-$ par du NaOH $8,00 \cdot 10^{-3}$ M, on observe un changement de couleur de l'indicateur après l'ajout de 11,5 mL de titrant. Calculer la concentration de cette solution d'alanine.

Réponses : a) $V_{\text{NaOH}} = 0,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 2,10$; 1^{ère} mi-équivalence $V_{\text{NaOH}} = 7,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 2,35$; 1^{ère} équivalence $V_{\text{NaOH}} = 14,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 6,11$; 2^{ème} mi-équivalence $V_{\text{NaOH}} = 21,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 9,87$; 2^{ème} équivalence $V_{\text{NaOH}} = 28,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 10,7$; $V_{\text{NaOH}} = 42,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 11,43$;
 b) $V_{\text{NaOH}} = 3,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 1,79$; c) $V_{\text{NaOH}} = 20,0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 9,75$; d) le méthylrouge permet de détecter la première équivalence ; e) $C = 9,20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Solutions

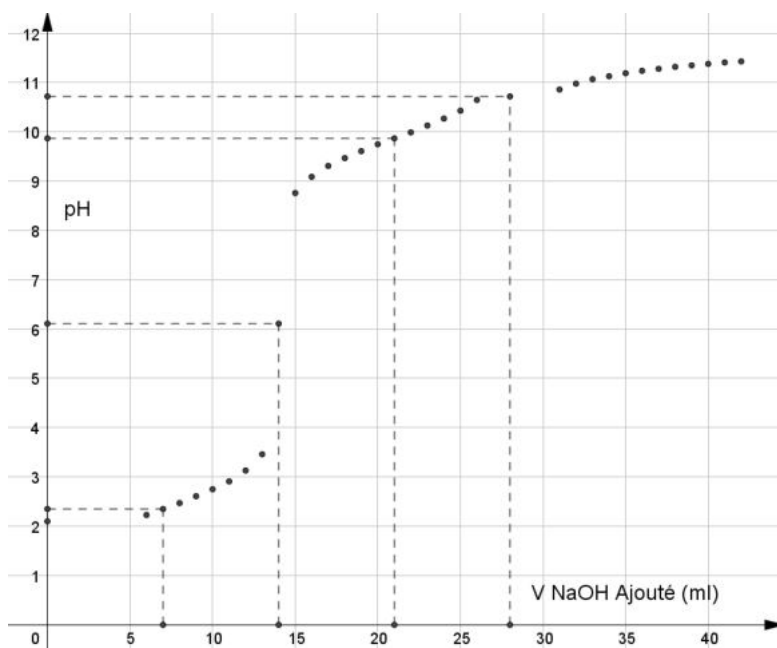
Désignons par H_2A l'alanine de départ, HA^+ après la première neutralisation et A^{++} l'alanine après la deuxième neutralisation. Les pKa sont respectivement de 2.35 et 9.87.

$$n_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{m}{M} = \frac{176}{125.554} = 1.4 \text{ mmol} \Rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{1.4}{0.1} = 14 \text{ mmol/l} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{A}} = 0.14 \text{ mmol pour } 10 \text{ ml}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ mol/l} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ mmol/ml}$$

- a) On construit le tableau d'avancement suivant qui définit les formules de pH à utiliser.

VNaOH ml	V Tot ml	H_2A	HA^+	HA^{++}	OH^-	Formule
0	10	0.14				$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 - \log C_a) = 2.10$
						$pH = pKa_1 + \log \frac{C_B}{C_A}$
7	17	0.07	0.07			$pH = pKa_1 = 2.35$
						$pH = pKa_1 + \log \frac{C_B}{C_A}$
14	24	0	0.14			$pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = 6.11$
						$pH = pKa_2 + \log \frac{C_B}{C_A}$
21	31		0.07	0.07		$pH = pKa_2 = 9.87$
						$pH = pKa_2 + \log \frac{C_B}{C_A}$
28	38		0	0.14		$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa_2 + \log C_B) = 10.72$
						$pH = 14 + \log C_B$
35	45			0.14	0.07	$pH = 14 + \log C_B = 11.19$



Notes :

1) Calcul du pH pour 0 ml de NaOH ajouté. Vu les faibles concentrations, le taux d'ionisation est loin d'être négligeable :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow 10^{-2.35} = \frac{\alpha^2 \times 0.014}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = 0.4274$$

La formule à prendre en considération devrait donc être :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a - \log(1 - \alpha)) = \frac{1}{2}(2.35 - \log 0.014 - \log(1 - 0.4274)) = 2.22$$

b)

$$V_{NaOH} = 3 \text{ ml} \Rightarrow n_{H_2A} = 0.11 \text{ mmol}, n_{HA^+} = 0.03 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow pH = pKa_1 + \log \frac{n_{HA^+}}{n_{H_2A}} = 2.35 + \log \frac{0.03}{0.11} = 1.79$$

On arrive à une valeur anormalement base, puisque pour 0 ml de $NaOH$ on a un pH de 2.10. En effet, la formule d'Hasselbach (= formule des tampons) ne donne pas des bonnes valeurs entre 0.1 et 0.5 ml de $NaOH$ ajoutés car les conditions de validité de la formule ne sont pas remplies. On peut arriver à une valeur plus réaliste en calculant les concentrations à l'équilibre avec un tableau d'avancement :

mmole	H_2A	HA^+	H_3O^+
Départ	0.14		
Ajout $NaOH$	-0.03	+0.03	+0.03
Déplacement de l'eq	-x	+x	+x
Final	$0.11 - x$	$0.03 + x$	$0.03 + x$
Concentrations	$\frac{0.11 - x}{13}$	$\frac{0.03 + x}{13}$	$\frac{0.03 + x}{13}$

Ce qui donne :

$$K = \frac{[HA^+][H_3O^+]}{[H_2A]} = \frac{\frac{(0.03 + x)^2}{13^2}}{\frac{(0.11 - x)}{13}} = 10^{-2.35} \Rightarrow x = 0.03 + 0.0357 = 0.0657 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{0.0657}{13} = 2.296$$

c)

$$V_{NaOH} = 20 \text{ ml} \Rightarrow n_{HA^+} = 0.08 \text{ mmol}, n_{A^{++}} = 0.06 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow pH = pKa_2 + \log \frac{n_{A^{++}}}{n_{HA^+}} = 9.87 + \log \frac{0.06}{0.08} = 9.75$$

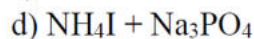
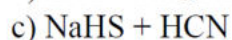
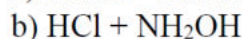
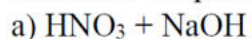
d) On peut prendre du méthylrouge pour détecter la première équivalence. La deuxième équivalence est difficile à observer.

e) On sait que l'on détecte la première équivalence. Donc :

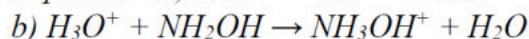
$$n_{NaOH} = V.C = 8 \times 10^{-3} \times 11.5 \times 10^{-3} = 92 \times 10^{-3} \text{ mmole}$$

$$\Rightarrow n_{H_2A} = 92 \times 10^{-3} \text{ mmole} \Rightarrow C_{H_2A} = \frac{92 \times 10^{-3}}{10} = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

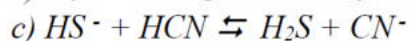
16) Compléter et pondérer les équations ioniques des réactions suivantes, calculer la constante d'équilibre de chacune des réactions :



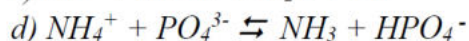
$$K_{\text{équi}} = 3,02 \cdot 10^{17}$$



$$K_{\text{équi}} = 5,75 \cdot 10^9$$

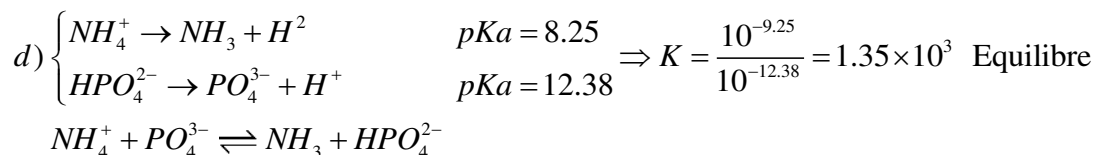
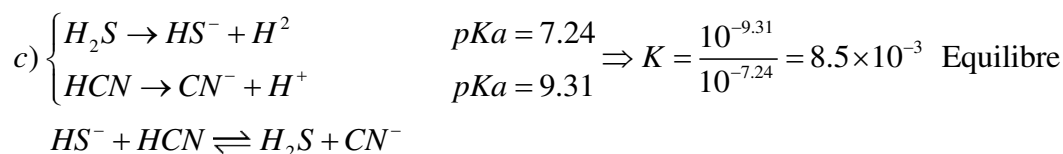
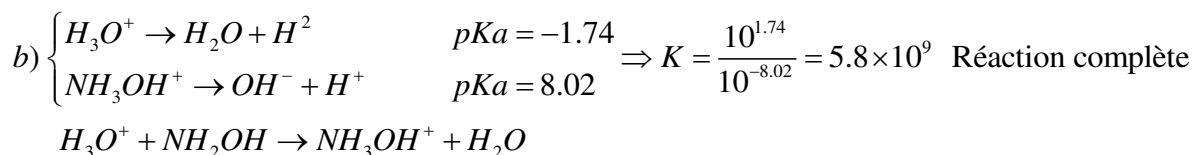
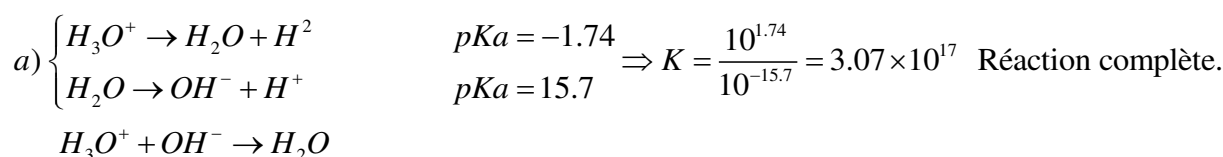


$$K_{\text{équi}} = 8,51 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{\text{équi}} = 1,35 \cdot 10^3$$

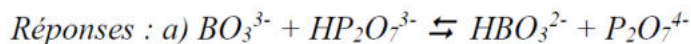
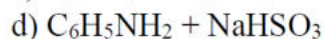
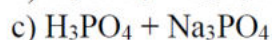
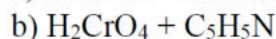
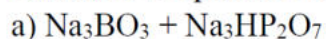
Solutions



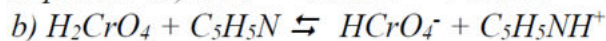
Note sur la valeur de la constante d'équilibre et les réactions complètes.

Il est souvent admis qu'une valeur de $K > 10^4$, correspond à une réaction complète. Il convient d'être prudent. Pour une réaction telle que $A + B \rightarrow C + D$ avec une mol/l de A et de B, il est facile de calculer que 99% de A et B seront transformés pour $K = 10^4$. Le pourcent restant est en général assez facile à détecter et à mesurer par les méthodes actuelles d'analyse. On sera donc parfois amené à considérer que K doit être plus grand que 10^5 (99.7% de transformation) voire 10^6 (99.9% de transformation)

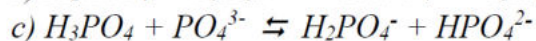
17) Compléter et pondérer les équations ioniques des réactions suivantes, calculer la constante d'équilibre de chacune des réactions :



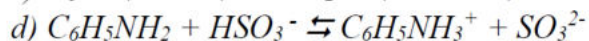
$$K_{\text{equ}} = 3,55 \cdot 10^4$$



$$K_{\text{equ}} = 2,75 \cdot 10^4$$



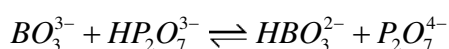
$$K_{\text{equ}} = 2,70 \cdot 10^{10}$$



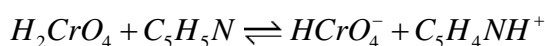
$$K_{\text{equ}} = 2,45 \cdot 10^{-3}$$

Solutions

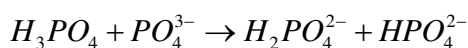
a) $\begin{cases} \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-} & pK_a = 9.25 \\ \text{HBO}_3^{2-} / \text{BO}_3^{3-} & pK_a = 13.8 \end{cases} \Rightarrow K = \frac{10^{-9.25}}{10^{-13.8}} = 3.55 \times 10^{17} \text{ Equilibre.}$



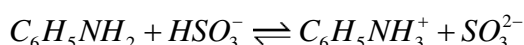
b) $\begin{cases} \text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{HCrO}_4^- & pK_a = 0.74 \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ / \text{C}_5\text{H}_5\text{N} & pK_a = 5.18 \end{cases} \Rightarrow K = \frac{10^{-0.74}}{10^{-5.18}} = 2.75 \times 10^4 \text{ Equilibre.}$



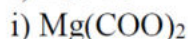
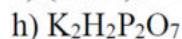
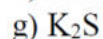
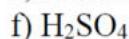
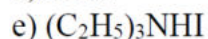
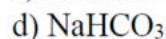
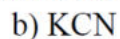
c) $\begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} & pK_a = 2.15 \\ \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-} & pK_a = 12.38 \end{cases} \Rightarrow K = \frac{10^{-2.154}}{10^{-12.38}} = 1.70 \times 10^0 \text{ Réaction complète}$



d) $\begin{cases} \text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-} & pK_a = 7.19 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 & pK_a = 4.58 \end{cases} \Rightarrow K = \frac{10^{-7.19}}{10^{-4.58}} = 2.45 \times 10^{-3} \text{ Equilibre}$



18) Identifier la nature des composés ci-dessous. Dissocier les sels et identifier la nature de chaque ion. Calculer, en utilisant la formule approximée adéquate, le pH de solutions de chacun de ces composés à une concentration = 0,010 M.

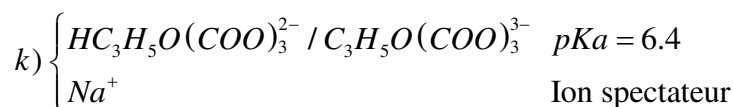
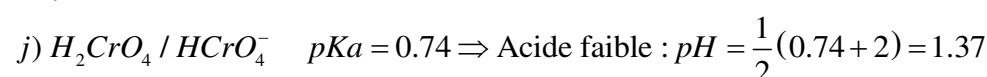
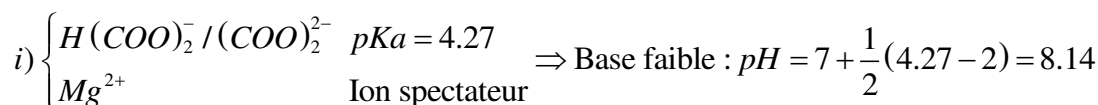
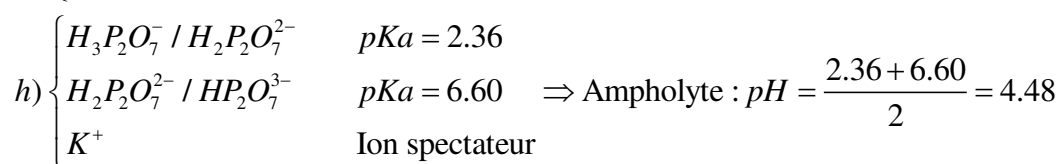
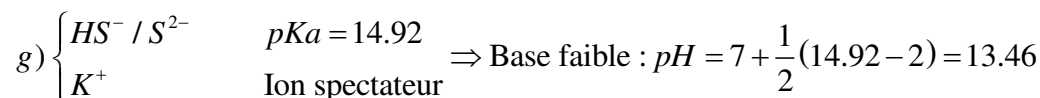
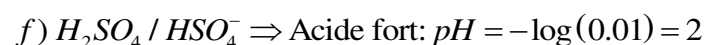
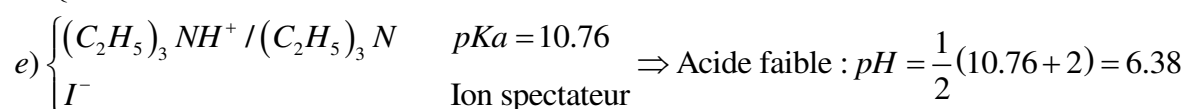
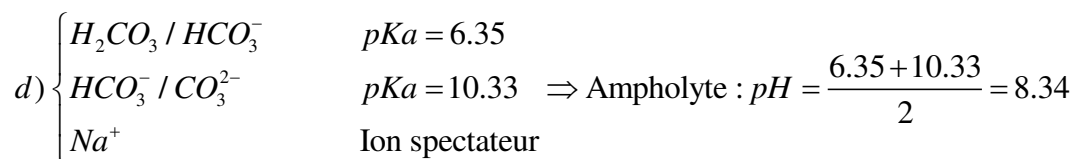
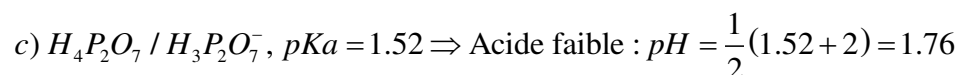
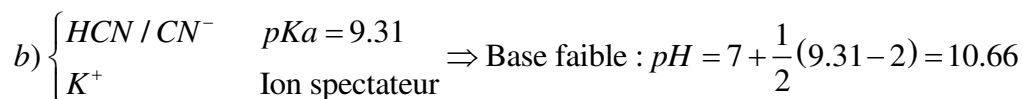


Réponses : a) NH_4^+ : acide faible, CH_3COO^- : base faible $\text{pH} = 7,01$; b) K^+ : ion spectateur, CN^- : base faible $\text{pH} = 10,66$; c) acide faible $\text{pH} = 1,76$; d) Na^+ : ion spectateur, HCO_3^- : ampholyte $\text{pH} = 8,34$; e) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$: acide faible, I^- : base de force nulle $\text{pH} = 6,38$; f) acide fort $\text{pH} = 2,00$; g) K^+ : ion spectateur, S^{2-} : base faible $\text{pH} = 13,46$; h) K^+ : ion spectateur, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$: ampholyte $\text{pH} = 4,48$; i) Mg^{2+} : ion spectateur, $(\text{COO})_2^{2-}$: base faible $\text{pH} = 8,14$; j) acide faible $\text{pH} = 1,37$; k) Na^+ : ion spectateur, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$: base faible $\text{pH} = 9,2$; l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$: acide faible, Cl^- : base de force nulle $\text{pH} = 3,29$.

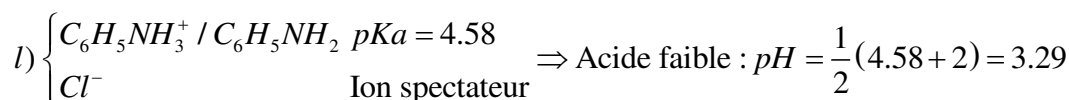
Solutions



Mélange équimolaire d'acide faible et de base faible : $pH = \frac{9.25 + 4.76}{2} = 7.01$



$\Rightarrow \text{Base faible : } pH = 7 + \frac{1}{2}(6.4 - 2) = 9.2$



19) Identifier la nature des composés ci-dessous. Dissocier les sels et identifier la nature de chaque ion. Calculer, en utilisant la formule approximée adéquate, le pH de solutions de chacun de ces composés à une concentration = $5,00 \cdot 10^{-3}$ M.

- | | | |
|-----------------------------|------------------------------|---|
| a) NH_3 | b) NH_4HCO_3 | c) NH_2OH |
| d) CaCrO_4 | e) AgNO_3 | f) KBr |
| g) KH_2BO_3 | h) Na_3BO_3 | i) $\text{H}_2\text{NNH}_3\text{ClO}_4$ |
| j) KHSO_3 | k) $(\text{COOH})_2$ | l) LiHS |

Réponses : a) base faible $\text{pH} = 10,47$; b) NH_4^+ : acide faible, HCO_3^- : base faible $\text{pH} = 7,80$; c) base faible $\text{pH} = 9,86$; d) Ca^{2+} : ion spectateur, CrO_4^{2-} : base faible $\text{pH} = 9,09$; e) Ag^+ : ion spectateur, NO_3^- : base de force nulle $\text{pH} = 7$; f) K^+ : ion spectateur, Br^- : base de force nulle $\text{pH} = 7$; g) K^+ : ion spectateur, H_2BO_3^- : ampholyte $\text{pH} = 10,99$; h) Na^+ : ion spectateur, BO_3^{3-} : base faible $\text{pH} = 12,75$; i) H_2NNH_3^+ : acide faible, ClO_4^- : base de force nulle $\text{pH} = 10,09$; j) K^+ : ion spectateur, HSO_3^- : ampholyte $\text{pH} = 4,48$; k) acide faible $\text{pH} = 1,79$; l) Li^+ : ion spectateur, HS^- : ampholyte $\text{pH} = 11,08$.

Solutions

Notons que : $\log(5 \times 10^{-3}) = -2.30$

a) $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $\text{pKa} = 9.25 \Rightarrow$ Base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(9.25 - 2.30) = 10.47$

b) $\begin{cases} \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 & \text{pKa} = 9.25 \\ \text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^- & \text{pKa} = 6.35 \end{cases}$ Mélange équimolaire : $\text{pH} = \frac{9.25 + 6.35}{2} = 7.8$

c) $\text{NH}_3\text{OH}^+ / \text{NH}_2\text{OH}$ $\text{pKa} = 8.02 \Rightarrow$ Base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(8.02 - 2.30) = 9.86$

d) $\begin{cases} \text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-} & \text{pKa} = 6.49 \\ \text{Ca}^{2+} & \text{Ion spectateur} \end{cases} \Rightarrow$ Base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(6.49 - 2.30) = 9.09$

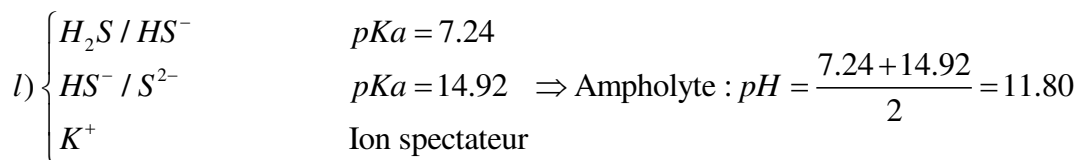
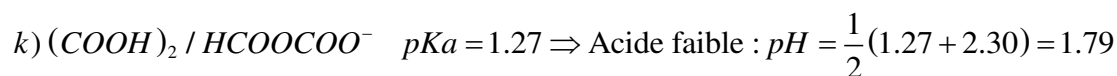
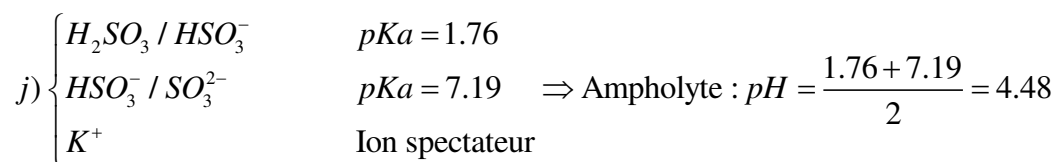
e) Ag^+ et NO_3^- sont des ions spectateurs $\Rightarrow \text{pH} = 7$

f) K^+ et Br^- sont des ions spectateurs $\Rightarrow \text{pH} = 7$

g) $\begin{cases} \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^- & \text{pKa} = 9.23 \\ \text{H}_2\text{BO}_3^- / \text{HBO}_3^- & \text{pKa} = 12.74 \\ \text{K}^+ & \text{Ion spectateur} \end{cases} \Rightarrow$ Ampholyte : $\text{pH} = \frac{9.23 + 12.74}{2} = 10.90$

h) $\begin{cases} \text{HBO}_3^{2-} / \text{BO}_3^{3-} & \text{pKa} = 13.80 \\ \text{Mg}^{2+} & \text{Ion spectateur} \end{cases} \Rightarrow$ Base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(13.80 - 2.30) = 12.75$

i) $\begin{cases} \text{H}_2\text{NNH}_3^+ / \text{H}_2\text{NNH}_2 & \text{pKa} = 8.48 \\ \text{ClO}_4^- & \text{Ion spectateur} \end{cases} \Rightarrow$ Acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2}(8.48 + 2.30) = 5.29$



20) Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant :

- 30,0 mL de CH_3COOH 0,25 M et 15,0 mL de $NaOH$ 0,10 M
- 60,0 mL de H_3PO_4 0,25 M et 60,0 mL de KOH 0,50 M
- 10,0 mL de H_2NNH_2 0,72 M et 30,0 mL de H_2NNH_3Br 0,42 M
- 50,0 mL de HCl 0,12 M et 100 mL de CH_3COONa 0,075 M
- 25,0 mL de CH_3COOH 0,24 M et 30,0 mL de CH_3COONa 0,050 M
- 20,0 mL de HCl 0,80 M et 40,0 mL de Na_2SO_4 0,40 M
- 70,0 mL de HNO_3 $1,5 \cdot 10^{-3}$ M et 90,0 mL de H_2SO_4 $4,5 \cdot 10^{-3}$ M

Réponses : a) $pH = 4,16$; b) $pH = 9,79$; c) $pH = 8,24$; d) $pH = 4,16$; e) $pH = 4,16$; f) $pH = 1,25$; g) $pH = 2,50$.

Solutions

a)

$$n_{CH_3COOH} = 30 \times 0.25 = 7.5 \text{ mmol}, \quad n_{NaOH} = 15 \times 0.1 = 1.5 \text{ mmol}$$

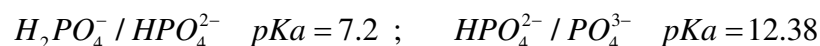


	$NaOH$	CH_3COOH	CH_3COO^-
Départ	0	7.5	0
Réaction	1.5	-1.5	+1.5
Equilibre		6.0	1.5

$$\Rightarrow \text{Mélange tampon : } pH = 4.76 + \log \frac{1.5}{6.0} = 4.16$$

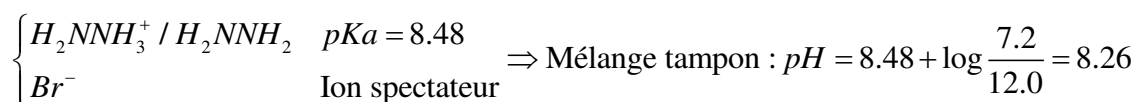
b)

$$n_{H_3PO_4} = 60 \times 0.25 = 15 \text{ mmol}, \quad n_{KOH} = 60 \times 0.5 = 30 \text{ mmol}$$



	KOH	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	
Départ	0	15	0	0	
Réaction 1	15	-15	+15		$\Rightarrow \text{Ampholyte : } pH = \frac{7.2 + 12.38}{2} = 9.79$
Réaction 2	30		-15	+15	
Equilibre		0	0	15	

c) $n_{H_2NNH_2} = 7.2 \text{ mmol}$, $n_{H_2NNH_3Br} = 12.0 \text{ mmol}$,



d)

$n_{HCl} = 6.0 \text{ mmol}$, $n_{CH_3COONa} = 7.5 \text{ mmol}$

CH_3COOH / CH_3COO^- $pKa = 4.76$

	HCl	CH_3COO^-	CH_3COOH	
Départ	0	7.5	0	$\Rightarrow \text{Mélange tampon : } pH = 4.76 + \log \frac{1.5}{6.0} = 4.16$
Réaction	6	-6.0	+6.0	
Equilibre		1.5	6.0	

e)

$n_{CH_3COOH} = 6.0 \text{ mmol}$, $n_{CH_3COONa} = 1.5 \text{ mmol}$

CH_3COOH / CH_3COO^- $pKa = 4.76$, Na^+ ion spectateur

$\Rightarrow \text{Mélange tampon : } pH = 4.76 + \log \frac{1.5}{6.0} = 4.16$

f)

$n_{HCl} = 16.0 \text{ mmol}$, $n_{Na_2SO_4} = 16 \text{ mmol}$

HSO_4^- / SO_4^{2-} $pKa = 1.92$

	HCl	SO_4^{2-}	HSO_4^-	
Départ	0	16	0	$\Rightarrow \text{Acide faible : } pH = \frac{1}{2} \left(1.92 - \log \frac{16}{20+40} \right) = 1.25$
Réaction	16	-16	+16.0	
Equilibre		0	16.0	

On peut obtenir une valeur plus précise si on tient compte du degré d'ionisation :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \Rightarrow 10^{-1.92} = \frac{\alpha^2 \frac{16}{60}}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 19\% \Rightarrow pH = \frac{1}{2} \left(1.92 - \log \frac{16}{60} - \log (1-0.19) \right) = 1.29$$

g) On a un mélange de deux acides forts, donc complètement ionisés. Les concentrations en H_3O^+ s'additionnent :

$$n_{HNO_3} = 0.105 \text{ mmol}, n_{H_2SO_4} = 0.405 \text{ mmol} \Rightarrow pH = -\log \frac{0.105 + 0.405}{70 + 90} = 2.5$$

21) Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant :

- 90,0 mL de KNO_3 0,52 M et 10,0 mL de NH_2OH 0,10 M
- 40,0 mL de H_2SO_4 0,28 M et 80,0 mL de HCN 0,30 M
- 70,0 mL de CH_3NH_2 0,65 M et 17,0 mL de KOH 0,018 M
- 50,0 mL de CH_3COOH 0,12 M et 100 mL NH_3 0,060 M
- 12,0 mL de K_3PO_4 0,24 M et 40,0 mL de HCl 0,50 M
- 65,0 mL de Na_2SO_3 0,30 M et 52,0 mL de HI 0,75 M
- 80,0 mL de $NaOH$ $8,0 \cdot 10^{-3}$ M et 10,0 mL de $LiOH$ $8,0 \cdot 10^{-2}$ M

Réponses : a) $pH = 10,01$; b) $pH = 1,03$; c) $pH = 11,55$; d) $pH = 7,01$; e) $pH = 0,66$;
f) $pH = 1,27$; g) $pH = 12,20$.

Solutions

a) $n_{NH_2OH} = 1 \text{ mmole}$

$$\begin{cases} K^+ \text{ et } NO_3^- \text{ ions spectateurs} \\ NH_3OH^+ / NH_2OH \quad pKa = 8.02 \end{cases} \Rightarrow \text{Base faible : } pH = 7 + \frac{1}{2} \left(8.02 + \log \frac{1}{100} \right) = 10.01$$

b) Mélange d'acide fort et d'acide faible $\Rightarrow$ acide fort l'emporte.

$$n_{H_2SO_4} = 11.2 \text{ mmole} \Rightarrow pH = -\log \frac{11.2}{120} = 1.03$$

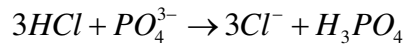
c) Mélange base forte et base faible $\Rightarrow$ base forte l'emporte.

$$n_{KOH} = 17 \times 0.018 = 0.306 \text{ mmole} \Rightarrow pH = 14 + \log \frac{0.306}{70+17} = 11.53$$

d) Mélange équimolaire d'un acide faible et d'une base faible.

$$\begin{cases} CH_3COOH / CH_3COO^- \quad pKa = 4.76 \\ NH_4^+ / NH_3 \quad pKa = 9.25 \end{cases} \Rightarrow pH = \frac{4.76 + 9.25}{2} = 7.01$$

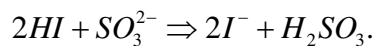
e) $n_{K_3PO_4} = 12 \times 0.24 = 2.88 \text{ mmole}$, $n_{HCl} = 20 \text{ mmole}$, K^+ ion spectateur.



Il faut donc $3 \times 2.88 = 8.64 \text{ mmole}$ d' HCl pour transformer le PO_4^{3-} .

$$\text{Il reste } 20 - 8.64 = 11.36 \text{ d}'HCl \text{ libre} \Rightarrow pH = -\log \frac{11.36}{52} = 0.66$$

f) $n_{N_2SO_3} = 19.5 \text{ mmole}$, $n_{HI} = 52 \times 0.75 = 39 \text{ mmole}$.



Il y a tout juste assez de HI pour transformer le SO_4^{2-} en H_2SO_3 ($pKa = 1.76$)

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} \left(1.76 - \log \frac{19.5}{65+52} \right) = 1.27$$

g) C'est un mélange de deux bases fortes donc complètement ionisées. Les concentrations en OH^- s'additionnent.

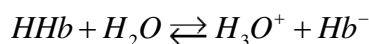
$$n_{NaOH} = 0.64 \text{ mmol}, n_{LiOH} = 0.80 \text{ mmole} \Rightarrow pH = 14 + \log \frac{0.64 + 0.80}{80 + 10} = 12.20$$

25) Quels sont respectivement les fractions molaires d'hémoglobine (HHb) et d'oxyhémoglobine (HHbO₂) dissociées dans un sang de pH = 7,25. (pK_a (HHb) = 8,2 ; pK_a (HHbO₂) = 6,95)

$$\text{Réponses : } X_{(Hb^-)} = 0,10 \text{ et } X_{(HbO_2^-)} = 0,67.$$

Solution

- a) Pour trouver le % de HHb dissocié, il suffit de calculer la concentration de Hb^- à partir de la constante de dissociation et en prenant pour la concentration en H_3O^+ la valeur déduite de celle du pH du sang ($pH = 7.25$).

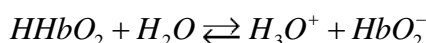


$$K_{diss} = 10^{-8.2} = \frac{[Hb^-][10^{-7.25}]}{[HHb]} \Rightarrow [Hb^-] = [HHb] \frac{10^{-8.2}}{10^{-7.25}} = 10^{-0.95} [HHb] = 0.112 [HHb]$$

$$\text{ou } [HHb] = \frac{[Hb^-]}{0.112} \text{ or } [HHb] = (100 - [Hb^-]) \Rightarrow \frac{[Hb^-]}{0.112} = (100 - [Hb^-])$$

$$\Rightarrow [Hb^-] = 0.112(100 - [Hb^-]) \Rightarrow 1.112[Hb^-] = 11.2 \Rightarrow [Hb^-] \approx 10\%$$

b) La dissociation de l'oxyhémoglobine s'exprime par l'équation suivante :



$$K_{diss} = \frac{[HbO_2^-][H_3O^+]}{[HHbO_2]} \Rightarrow 10^{7.25-6.95} \times [HHbO_2] = [HbO_2^-] \Rightarrow 1.995 [HHbO_2] = [HbO_2^-]$$

$$\text{or } [HHbO_2] = (100 - [HbO_2^-]) \Rightarrow \frac{[HbO_2^-]}{1.995} = (100 - [HbO_2^-])$$

$$\Rightarrow [HbO_2^-] = 1.995(100 - [HbO_2^-]) \Rightarrow [HbO_2^-] = 66.61\% \approx 67\%$$

31) Vous devez préparer une solution tampon de pH = 7,30. Vous disposez pour cela de 81,97 g de phosphate de sodium.

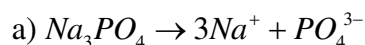
a) Dans un premier temps vous préparez 5,00 L de solution en solubilisant dans l'eau distillée tout le phosphate de sodium dont vous disposez. Calculer le pH de la solution ainsi obtenue.

b) Un second réactif est nécessaire pour fabriquer la solution tampon de pH = 7,30 à partir de la solution préparée ci-dessus. Dans votre réserve de produits chimiques vous avez une solution de NaOH 0,500 M et une solution de HCl 0,500 M. Indiquer quelle solution convient pour préparer le tampon et calculer le volume de cette solution nécessaire pour atteindre le pH souhaité.

Réponses : a) pH = 12,69 ; b) $V_{HCl} = 1,44$ L.

Solution

$$M_{Na_3PO_4} = 164 \text{ g/mol} \Rightarrow n_{Na_3PO_4} = \frac{81.97}{164} = 0.5 \text{ mole} \Rightarrow C_{Na_3PO_4} = 0.01 \text{ mol/l}$$



$$\text{Base faible : } pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a3} + \log C) = 7 + \frac{1}{2}(12.38 + \log 0.01) = 12.69$$

b) Pour faire un tampon à 7.3, il faut d'abord revenir à la forme HPO_4^{2-} .

On a alors le tableau :

Moles	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$	HCl ajouté
Départ	0.5			
Réaction 1	-0.5	0.5		0.5
Réaction 2		-x	x	0.5 + x
Final	0	0.5 - x	x	0.5 + x

On applique la formule des tampons :

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_b}{C_a} \Rightarrow 7.3 = 7.2 + \log \frac{0.5 - x}{x} \Rightarrow x = 0.221 \text{ mol}$$

Total de HCl ajouté : $0.5 + 0.221 = 0.721 \text{ mol}$

Volume d'HCl : $\frac{0.721}{0.5} = 1.44 \text{ l}$

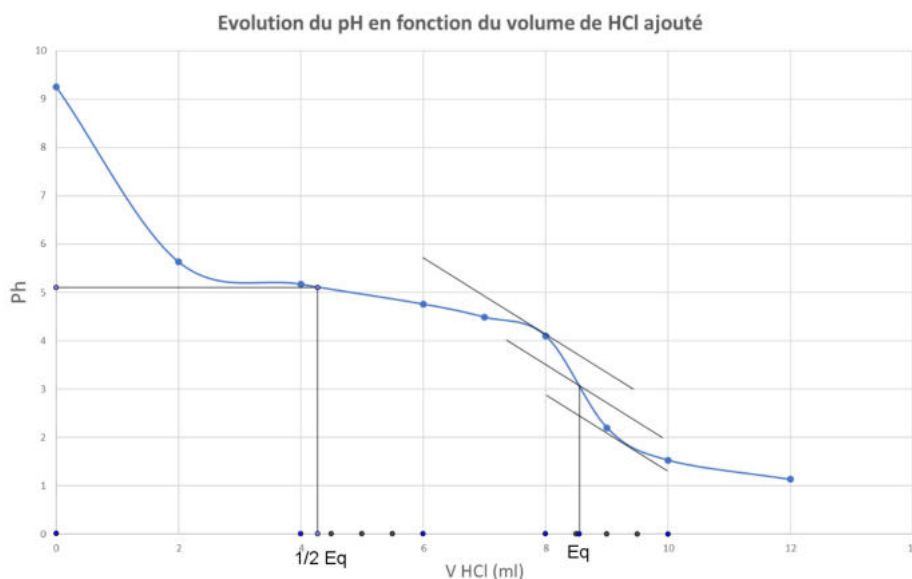
34) Le titrage de $50,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de base faible monofonctionnelle en présence de méthylorange comme indicateur nécessite $8,75 \text{ cm}^3$ d'une solution de HCl 1,8 M; lorsqu'on effectue le titrage au pHmètre, on obtient les résultats suivants :

$V_{HCl} (\text{cm}^3)$	0	2	4	6	7	8	9	10	12
pH	9,25	5,63	5,17	4,76	4,49	4,10	2,20	1,53	1,13

- Tracer la courbe de titrage.
- Déterminez le pK_a et le pK_b de la base.
- Calculer la concentration de la solution initiale.

Réponses : b) $pK_a = 5$ $pK_b = 9$; c) $C_b = 0,315 \text{ M}$

Solution



a) La courbe est facile à tracer.

b) Le point d'équivalence se détermine par la méthode des tangentes.

La valeur du pK_a est égale au pH à la mi-équivalence, ce qui donne $pK_a \approx 5 \Rightarrow pK_b \approx 9$

$$c) C_b = \frac{C_{HCl} V_{HCl}}{V_b} = \frac{1,8 \times 8,75}{50} = 0,315 \text{ M}$$

37) En cas de mauvaise conservation du lait, il se forme de l'acide lactique

($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$). Pour que le lait soit consommable, il ne doit pas contenir plus de $2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide lactique par L. Au-delà de $5,00 \text{ g L}^{-1}$, le lait caille.

On dose un échantillon de $20,0 \text{ ml}$ de lait au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration = $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. La courbe de titrage obtenue est donnée ci-dessous.

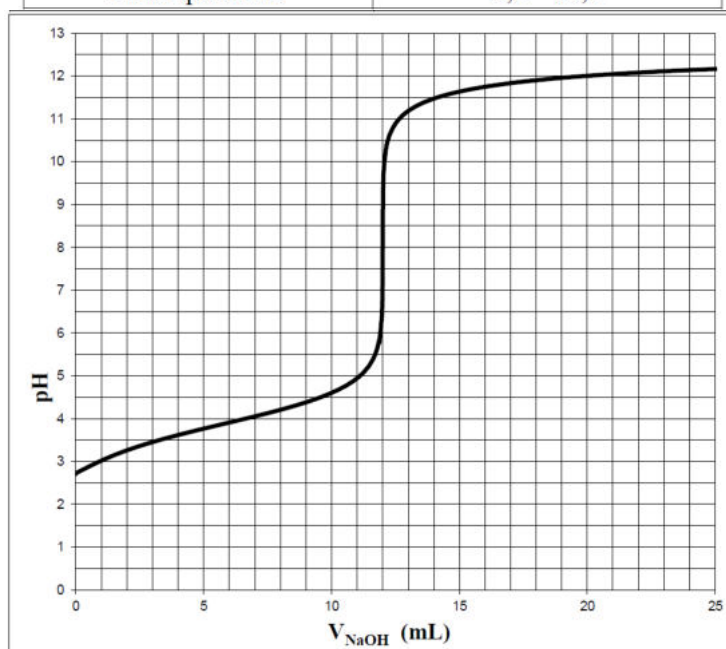
a) Déterminer sur le graphe le point d'équivalence et calculer la concentration d'acide lactique dans le lait étudié. Le lait est-il consommable ? Est-il caillé ?

b) A partir de la courbe, déterminer la valeur du pK_a de l'acide lactique.

c) Calculer le pH à l'équivalence et comparer à ce que l'on observe sur le graphique.

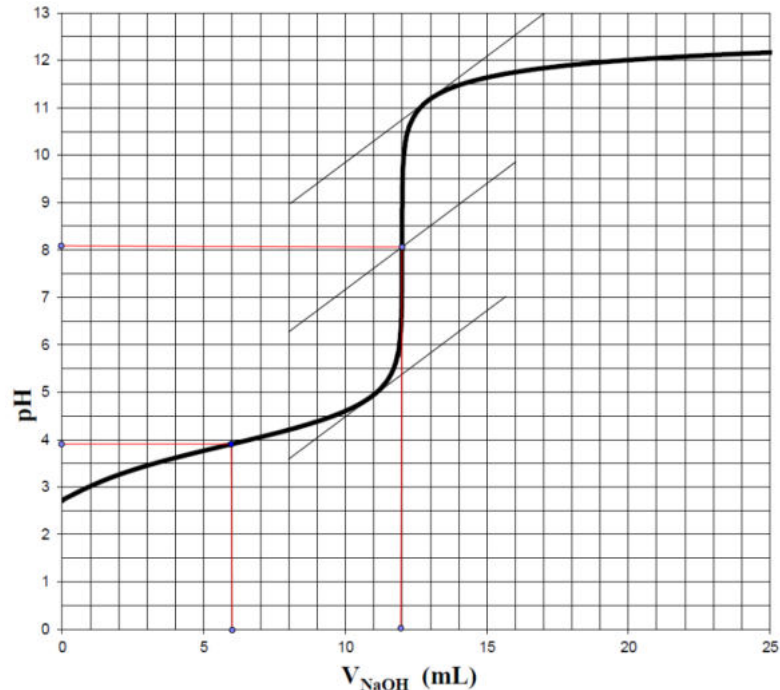
d) Parmi les indicateurs suivants indiquer le(s)quel(s) est (sont) utilisable(s) lors de ce titrage.

Indicateurs	Zone de virage
Hélianthine	3,1 – 4,0
Vert de bromocrésol	3,8 – 5,4
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	6,2 – 7,6
Naphtolphtaléine	7,5 – 8,6
Phénolphtaléine	8,2 – 10,0



Réponses : a) $C = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\gamma = 2,70 \text{ g.L}^{-1}$ le lait n'est pas consommable mais il n'est pas caillé ; b) $pK_a = 3,9$; c) $pH_{\text{équivalence}} = 8,1$; d) le bleu de bromothymol, la naphtolphtaléine (le meilleur indicateur dans ce cas) et la phénolphtaléine peuvent être utilisés pour détecter l'équivalence de ce titrage.

Solution



$$\text{a) } C_{AL} = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{V_{AL}} = \frac{12 \times 5 \times 10^{-2}}{20} = 3 \times 10^{-2} \text{ M} > 2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

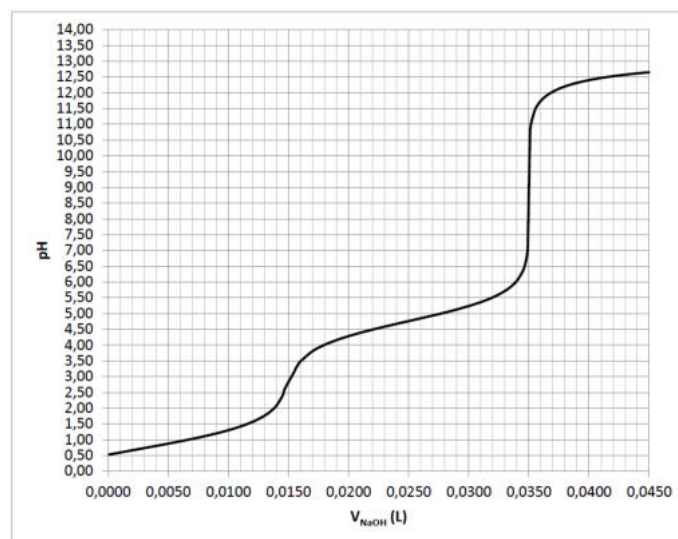
$$M_{AL} = 90.078 \text{ g/mol} \Rightarrow \gamma = 3 \times 10^{-2} \times 90.078 = 2.7 \text{ g/l} < 5 \text{ g/l}$$

$$\text{b) Demi équivalence pour } V_{\text{NaOH}} = 6 \text{ ml} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 3.9$$

$$\text{c) } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C) = 7 + \frac{1}{2}(3.9 + \log 0.03) = 8.2.$$

On lit ≈ 8.1 sur le graph.

38) La courbe de titrage obtenue lors du dosage de 10,0 mL d'un mélange de HI et d'un acide faible par du NaOH 0,20 M est reprise ci-dessous. Calculer la concentration molaire de chacun des acides dans le mélange. Déterminer le pK_a de l'acide faible. De quel acide pourrait-il s'agir ?



Réponses :

$C_{HI} = 0,30 \text{ M}$; $C_{\text{acide faible}} = 0,40 \text{ M}$; $pK_a = 4,75$; acide faible : CH_3COOH

Solution

On remarque que bien que le graphe du pH ressemble très fort à celui de l'exercice 10 qui représente le titrage d'un diacide. En effet, la première équivalence se produit à 15 ml de NaOH ajouté et la deuxième à 35 ml et $15 \neq 35/2$.

Le HI est un acide très fort et peut donc être considéré comme pratiquement complètement ionisé. Par contre, l'acide inconnu HA est un acide faible. On peut donc considérer que cet acide en présence du HI présente une ionisation négligeable. Autrement dit, c'est d'abord le HI qui sera neutralisé suivit du HA.

$$(1) C_{HI} = \frac{n_{NaOH}}{V} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V} = \frac{0,2 \times 15}{10} = 0,3 \text{ mol/l}$$

(2) Le volume de NaOH nécessaire pour neutraliser le HA est de $35 - 15 = 20 \text{ ml}$

$$C_{HA} = \frac{n_{NaOH}}{V} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V} = \frac{0,2 \times 20}{10} = 0,4 \text{ mol/l}$$

(3) Le volume de NaOH correspondant à la mi-équivalence est donc de $\frac{15 + 35}{2} = 25 \text{ ml}$.

On lit pour cette valeur un pH de 4.75. $\Rightarrow pK_a = 4.75$. C'est donc de l'acide acétique.

Remarques :

(1) Avant l'ajout de NaOH, on a donc que du HI ionisé. On vérifie sur le graph que le pH est de bien de : $pH = -\log C = -\log 0,3 = -0,52$

(2) Après ajout de 20 ml de NaOH, le HI est neutralisé. Il nous reste du HA.

On vérifie sur le graphe que le pH est bien de :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) = \frac{1}{2}(4,75 - \log 0,4) = 2,57$$