

**Exercice 1**

Toutes les solutions sont à 25°C. Le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$

. Une solution d'acide propanoïque de concentration  $C_1 = 0,330 \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH égal à 2,7.

1. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques contenues dans cette solution.
2. En déduire le pKa du couple  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ .
3. Définir et calculer le coefficient de dissociation de l'acide propanoïque de cette solution.

**Exercice 2 : mélange acide 1 + base 2**

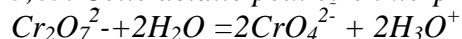
On prépare 250,0 mL de solution en dissolvant  $5,00 \cdot 10^{-2}$  mol d'acide nitreux et  $8,00 \cdot 10^{-2}$  mol de formiate de sodium.

$\text{pK}_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,30$  et  $\text{pK}_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,80$ .

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante et calculer sa constante.
2. Déterminer la composition finale du système. En déduire une valeur approchée du pH.

**Exercice 3 : calcul d'une constante d'équilibre**

Une solution déci molaire (0,1 mol/L) de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a un pH égal à 3,85. Cette acidité peut être interprétée par l'existence d'un équilibre :



1. Calculer les concentrations des ions présents dans la solution.
2. Calculer la constante de cette réaction  $K_R$ .
3. Exprimer l'équation bilan relative à la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$   
Quelle est la valeur du  $K_A$  ?

**Exercice 4 :**

On souhaite étudier le couple acido-basique ion éthylammonium/éthylamine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  /  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) noté ensuite  $\text{BH}^+ / \text{B}$ .

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'eau sur le chlorure d'éthylammonium.

2) On place dans un bécher un volume  $V_a = 50 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure

d'éthylammonium de 2.a- Tracer la courbe  $\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right)$  et déterminer son équation.

concentration  $C_a = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute à l'aide d'une burette un volume  $V_b$  d'une solution aqueuse d'éthylamine de concentration  $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On relève à chaque fois le pH.

V (mL)	5	10	15	20	25	30	35
Ph	10,1	10,4	10,5	10,7	10,8	10,9	11,0

2.b- En déduire la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{BH}^+ / \text{B}$ .

**Exercice 5 : titrage d'un acide faible**

On souhaite doser une solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Pour cela, on prélève 20 mL de cet acide et on ajoute progressivement de la soude à 0,1 mol/L.

1. Ecrire la réaction qui se produit lors de l'ajout de soude dans la solution d'acide.
2. Qu'est-ce que le point d'équivalence ? Ce point est obtenu pour un volume de soude versé égal à 10 mL. Quelle est la concentration initiale de l'acide éthanoïque ?
3. Quel est le pH de la solution à l'équivalence ?

4. Quel est le pH de la solution avant l'ajout de la soude ?
5. Quel est le pH de la solution pour un volume de soude versé égal à 5mL puis 15 mL.

**Exercice 6 :**

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  de concentration molaire volumique  $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . (On posera  $pC_a = -\log C_a$  et  $C_a = 10^{-pC_a}$ ). La constante d'acidité de cet acide est  $K_a = 6,31 \cdot 10^{-5}$ .

- 1) Calculer le  $pK_a$  de cet acide ainsi que le  $pC_a$ .
- 2) En considérant que la quantité de matière d'ions  $OH^-$  présents est négligeable devant celle des ions  $H_3O^+$  d'une part et puis d'autre part  $C_a$  très grande devant  $[H_3O^+]$ , Montrer que  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$ ; en déduire l'expression du pH de la solution et le calculer.
- 3) Définir le degré d'ionisation d'un acide. Le calculer pour la solution benzoïque.
- 4) On considère, de façon plus générale, un acide de formule  $AH$ , de concentration molaire volumique  $C_a$  et de constante d'acidité  $K_a$ .

4.a- En posant  $x = [H_3O^+]$ , établir l'équation :  $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$

4.b- Dans le cas où la concentration est très inférieure à  $K_a$  ( $\frac{C_a}{K_a} \ll 1$ ), montrer que  $[H_3O^+] = C_a$  et en déduire une expression simple du pH. Que vous suggère ce résultat ?

4.c- Dans le cas inverse ( $\frac{C_a}{K_a} \gg 1$ ), montrer que :  $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_a)$ . Conclure

**Solutions tampons**

**Exercice 7**

1. Calculer le pH d'une solution contenant  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acétate de sodium.

Données :  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

2. Calculer le pH du mélange suivant :

-  $V_1 = 200 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniaque de concentration  $C_1 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$

-  $V_2 = 400 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C_2 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$

Données :  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

**Exercice 8**

Données (à  $25^\circ C$ )  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  : 9,2

Masse molaire du chlorure d'ammonium,  $NH_4Cl$  :  $M = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,010^{-14}$

1. Indiquer les propriétés d'une solution tampon.
2. Écrire les équations des réactions de l'ammoniac et de l'ion ammonium avec l'eau.
3. Calculer la valeur du rapport des concentrations  $[NH_3]/[NH_4^+]$  dans le mélange tampon lorsque le pH est égal à 10,0.
4. Déterminer la masse de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  à dissoudre, sans variation notable de volume, dans un litre de solution d'ammoniac à  $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$  pour réaliser une solution tampon de  $pH = 10,0$ . Justifier les éventuelles approximations.

**Exercice 9 : Dosage d'une solution d'acide propanoïque**

Dans un volume  $V_a = 50,0 \text{ mL}$  d'une solution A d'acide propanoïque de concentration molaire  $C_a = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute progressivement une solution B d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

**. 1. Étude de la solution A**

1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau.  
1.2. Calculer le pH de la solution d'acide propanoïque. Toutes les relations utilisées seront justifiées.

**2. Étude de la solution à l'équivalence du dosage.**

2.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.  
2.2. Indiquer si la solution obtenue à l'équivalence est acide, basique ou neutre. La réponse est à justifier sans calcul.  
2.3. Calculer le volume  $V_e$  de solution B d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence.

**3. Étude de la solution S obtenue à la demi-équivalence du dosage.**

3.1. Faire l'inventaire des espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution S.  
3.2. Écrire la relation entre  $[C_2H_5COO^-]$  et  $[C_2H_5COOH]$ , dans la solution S, sans tenir compte de la réaction de ces espèces avec l'eau ; en déduire le pH de la solution S.  
3.3. Préciser le nom et les propriétés de cette solution.  
3.4. Il est possible de réaliser une solution de même pH que la solution S en mélangeant deux solutions parmi celles proposées dans le tableau ci-dessous, en utilisant les concentrations et les volumes indiqués.

Solution 1	Propanoate de sodium	Concentration molaire $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_1 = 1,00 \text{ L}$
Solution 2	Hydroxyde de sodium	Concentration molaire $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_2 = 0,50 \text{ L}$
Solution 3	Acide chlorhydrique	Concentration molaire $C_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_3 = 1,00 \text{ L}$
Solution 4	Acide chlorhydrique	Concentration molaire $C_4 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_4 = 0,50 \text{ L}$

Indiquer le mélange à effectuer, en justifiant la réponse par un calcul de quantité de matière.

**Exercice 10 :**

Justification à posteriori d'approximations imposées pour la simplification des équations.

Solutions	Acides	Formules	Constantes d'acidité	pK	Concentrations
$S_1$	éthanoïque	$CH_3COOH$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_1 = 4,8$	$\bar{C}_1$ // $\bar{C}_2$ // Dans le mélange $S_1$ + $S_2$
$S_2$	benzoïque	$C_6H_5COOH$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$	$pK_2 = 4,2$	

Remarques préliminaires :  $\Delta pK < 3$ ,  $S_1$  et  $S_2$  sont des acides faibles de forces comparables.

Ainsi, les ions  $H_3O^+$  en provenance de  $S_1$  et  $S_2$  seront en quantités comparables dans le mélange. Par ailleurs, on négligera la dissociation de l'eau ; ce qui permettra de négliger  $[OH^-]$  devant les autres concentrations dans l'expression de l'électroneutralité.

$\frac{\bar{C}_1}{K_1} > 10^2$  et  $\frac{\bar{C}_2}{K_2} > 10^2$ , les acides sont faiblement dissociés et on fera les approximations suivantes :

$$\bar{C}_1 \approx [CH_3COOH] \text{ et } \bar{C}_2 \approx [C_6H_5COOH]$$

$\bar{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\bar{C}_2 = 2 \bar{C}_1$  sont les concentrations molaires volumiques respectives dans le mélange de  $S_1$  et  $S_2$ .

- 1) Tenant compte de ces remarques préliminaires, démontrer que :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \bar{C}_1 + K_2 \bar{C}_2}$
- 2) Déduire le pH du mélange. Le fait d'avoir négligé  $[\text{OH}^-]$  devant les autres concentrations se justifie-t-il à posteriori ?

### **Exercice 11**

On dispose de cinq solutions aqueuses, toutes de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

- A** : solution d'acide propanoïque ;  
**B** : solution de propanoate de sodium ;  
**C** : solution d'acide chlorhydrique ;  
**D** : solution d'hydroxyde de sodium ;  
**E** : solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à 25°C. Les valeurs obtenues, classées, par ordre de pH croissant, sont : 2,0 ; 3,5 ; 7,0 ; 8,5 ; 12,0.

- a. Attribuer à chaque solution son pH en justifiant brièvement.
- b. On mélange 50mL de A et 50mL de B. On obtient ainsi 100mL d'une solution notée F dont le pH est 4,9.

Recenser les espèces chimiques présentes dans F. Calculer leurs concentrations.

- c. Déterminer le pKa du couple acide propanoïque/ion propanoate.
- d. Comment appelle-t-on une solution telle que F ? Que ce passe-t-il du point de vue du pH si l'on ajoute à F quelques gouttes de C ? de D ? de E ?
- e. On veut préparer 100mL de F à partir d'un autre mélange. En choisissant parmi les cinq solutions proposées, préciser la nature et le volume des solutions à utiliser ? Justifier.

### **Exercice 12**

On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et de pH = 2,4.

- 1- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.
- 2- Cet acide est-il fort ou faible ? Justifier la réponse. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau. Calculer son coefficient d'ionisation  $\alpha$  ainsi que le  $k_a$  du couple acide méthanoïque/ion méthanoate
- 3- Donner la définition selon Bronstéd d'un acide.
- 4- Dans un bécher, on introduit un volume  $V_a = 20 \text{ mL}$  de cette solution. On y ajoute un volume  $V_b$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium de concentration molaire volumique  $C_b = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**4. a-** Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

**4. b-** Calculer le volume  $V_E$  d'hydroxyde de calcium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence acido-basique. Le pH de la solution vaut alors 8,3. Justifier, simplement, le caractère basique de la solution.

**5-** A la demi-équivalence le pH vaut 3,8. Montrer, en utilisant les approximations habituelles que cette valeur du pH est égale à celle du pKa du couple  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ .

**6-** On désire préparer un volume  $V = 125 \text{ mL}$  de solution tampon de pH = 3,8 en mélangeant un volume

$V_1$  d'une solution d'acide méthanoïque de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2$  d'une solution de méthanoate de sodium de concentration  $C_b = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**6. a -** Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Quelles sont ses propriétés ?

**6. b -** Déterminer les valeurs de  $V_1$  et  $V_2$ .

**6. c -** Recenser les espèces chimiques contenues dans cette solution tampon puis, calculer leur concentration.