

Exercice n°1:

1° Donner le couple acide / base, et la demi-équation acido-basique, mettant en jeu :

a) l'acide acétique CH_3COOH b) la base ammoniac

2° En déduire l'équation de la réaction qui se produit entre ces deux espèces.

3° Quelle est la composition, en concentrations, de la solution obtenue lorsqu'on introduit des quantités $n_1 = 12,0$ mmol d'acide acétique et $n_2 = 14,5$ mmol d'ammoniac dans de l'eau distillée de manière à obtenir un volume $V = 250,0$ mL de solution

Exercice n°2:

1. Une solution de méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ de concentration molaire $C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH}=12$.

a- Ecrire l'équation de la réaction de l'éthylamine avec l'eau.

b- Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution.

c- Calculer la constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ et son $\text{p}K_a$.

d- Le $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut 9.2. La méthylamine est-elle une base plus faible ou plus forte que l'ammoniaque ?

2. On mélange 10 mL de solution de méthylamine de concentration $C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume V_a d'acide chlorhydrique de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b- Quel est le volume V_a nécessaire pour réaliser une solution tampon dont le pH est égal au $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$?

c- Quelles sont les propriétés des solutions tampons ?

On suppose que les mélanges se font sans variations de volume

Exercice n°3:

On mélange, à 25°C , deux solutions de même concentration :

- Une solution de chlorure de méthylammonium $(\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+, \text{Cl}^-)$ de volume V_A .

- Une solution de méthylamine $(\text{CH}_3 - \text{NH}_2)$ de volume V_B .

1) On admet que : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-]$; montrer que

$$\frac{[\text{CH}_3 - \text{NH}_2]}{[\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+]} = \frac{V_D}{V_A}$$

2) A partir de l'expression de la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+ / \text{CH}_3 - \text{NH}_2$, établir la relation entre le pH du mélange, le $\text{p}K_A$ du couple acide - base, V_A et V_B .

3) Sachant que le volume du mélange est de 10 mL, et son pH est égal à 11, calculer V_A et V_B . On donne : $\text{p}K_A (\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+/\text{CH}_3 - \text{NH}_2) = 10,7$ et

Exercice n°4:

Dans un volume $V_a = 50,0$ 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.

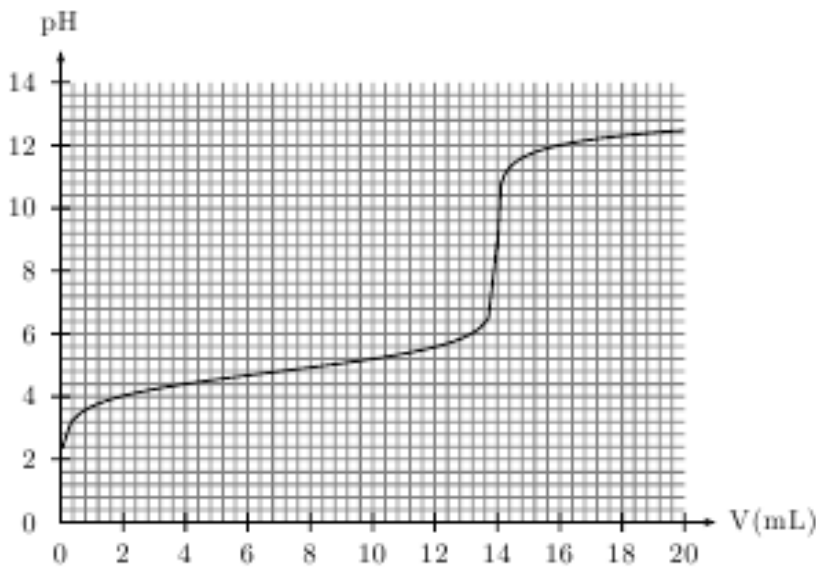
3.1. Faire l'inventaire des espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution S.

3.2. Écrire la relation entre $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]$, 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.

. Données (à 25°C) Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,0$ Constante d'acidité du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$: $\text{p}K_a = 4,9$

On se propose de doser par pH -métrie un vinaigre afin d'en déterminer la concentration molaire volumique en acide éthanoïque. On prépare $V = 200$ mL d'une solution de vinaigre diluée 10 fois. Puis on prélève un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution diluée que l'on verse dans un bécher, auquel on ajoute 60 mL d'eau distillée pour immerger correctement la sonde du pH -mètre. On réalise le titrage avec une solution de soude (hydroxyde de sodium) de concentration $c_2 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution est placée dans une burette graduée et le pH est relevé en fonction du volume V_2 de solution de soude versé. On obtient la courbe suivante :



Données : les solutions sont à 25°C; $\text{CH}_3\text{-COOH}/\text{CH}_3\text{-COO}^-$: $pK_a = 4,8$.

1. Solution initiale :

- 1.1. Quel matériel doit-on utiliser pour préparer la solution initiale dans le bécher ?
- 1.2. Quel est le pH initial de la solution ?
- 1.3. Quelle est l'espèce qui prédomine $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ou $\text{CH}_3\text{-COO}^-$? justifier.

2. Réaction support du titrage :

- 2.1. Écrire l'équation de la transformation support du titrage.
- 2.2. Exprimer le quotient de réaction Q_r .
- 2.3. Que devient ce quotient dans l'état d'équilibre du système ? Calculer sa valeur.
- 2.4. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?

3. Etude de l'équivalence ; concentration du vinaigre :

- 3.1. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.
- 3.2. Déterminer la concentration c_1 en acide éthanoïque dans la solution diluée, puis la concentration c en acide éthanoïque dans le vinaigre.

4. On souhaite doser d'autre vinaigre en utilisant une méthode de colorimétrie. On dispose des indicateurs colorés suivants :

- rouge de méthyle : zone de virage : [4,2 - 6,2]
- bleu de bromophénol : zone de virage : [3,0 - 4,6]
- rouge de crésol : zone de virage : [7,2 - 8,8].

Quel est l'indicateur (quels sont les indicateurs) qu'il ne faut pas utiliser ? Pourquoi ?

Exercice n°5:

On dissout $m = 7,2$ g de benzoate de sodium dans $V = 100$ mL d'eau. On pourra noter AH et A^- l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

Données :

Le pK_a du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ vaut 4,2 à 25°C.

Le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25°C.

Masses molaires atomiques ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M_H = 1$, $M_C = 12$, $M_O = 16$, $M_{Na} = 23$.

4.1 Préliminaire

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
2. Donner l'expression du K_a du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.
3. Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau et donner l'expression du produit ionique de l'eau K_e .

4.2 Réaction entre l'ion benzoate et l'eau

1. Écrire l'équation de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau. Réaction [1].
2. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial Q_r, i .
3. Donner l'expression valeur de la constante d'équilibre K_I associée à cette équation de réaction en fonction de K_e et K_a puis la calculer.

4. Calculer la concentration apportée c de la solution préparée

4.2 Réaction entre l'ion benzoate et l'acide chlorhydrique

On désire obtenir une solution équimolaire en ions benzoate et acide benzoïque. Pour cela on ajoute un volume V' d'acide chlorhydrique à la concentration molaire $c' = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout d'acide chlorhydrique.

2. Exprimer la constante d'équilibre K_2 associée à cette équation de réaction et calculer sa valeur. Peut-on considérer la réaction comme totale ?

3. Calculer le volume V' de solution d'acide chlorhydrique à ajouter pour que les concentrations molaires en acide benzoïque et en ion benzoate dans la solution soient égales (on négligera les réactions de ces deux espèces avec l'eau vis-à-vis).

4. Quelle est alors la valeur du pH de la solution ?

Exercice 5 :

1-Rappeler la définition d'un acide et celle d'une base, selon la théorie de Brønsted.

2- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a un pH = 2. A l'aide de l'eau distillée, on dilue cette solution 10^k fois.

a) Que devient le pH de la solution ainsi obtenue ?

b) Faire la représentation graphique de la fonction $\text{pH} = f(k)$, pour k appartenant à $[0, 3]$.

3- Dans 20ml d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l, on verse un volume v en ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

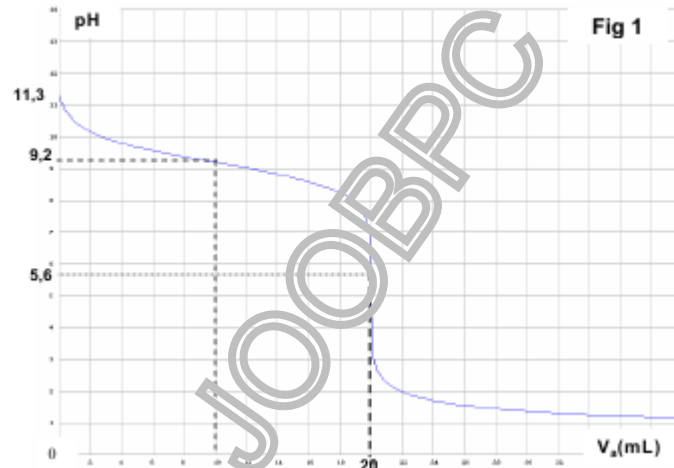
a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

b) Quelle est la valeur de v pour obtenir une solution de pH = 8,2 ?

On donne $\text{p}K_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

Exercice n°6:

On dose 20mL d'une solution aqueuse d'une monobase B de concentration C_B par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration CA. Un pH-mètre permet de mesurer le pH du mélange en fonction du volume V_a de la solution d'acide ajouté, on obtient la courbe suivante :



1 / Définir l'équivalence acido-basique. En déduire une relation entre C_B, C_A, v_B et v_{Aeq} .

2/ Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

3) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence. Conclure quant au caractère acido- basique du mélange à l'équivalence.

4) Déterminer graphiquement la valeur du $\text{p}K_A$ du couple acide base BH^+/B .

4/ Montrer qu'au point de demi équivalence le pH du mélange est égal au $\text{p}K_A$ du couple BH^+/B .

5) Calculer la valeur de la constante 'équilibre de la réaction de dosage. Conclure.

6/ a- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction à la demi-équivalence.

b- En déduire qu'à la demi-équivalence la valeur du pH du mélange est égale à la valeur du $\text{p}K_A$ du couple BH^+/B .

Exercice n°7:

On dispose de deux solutions aqueuses, l'une de chlorure d'hydrogène (HCl acide fort) de concentration molaire C_a et l'autre d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration molaire $C'a$. On dose séparément, un volume $V = 20$ mL de chacune des deux solutions par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_b . Au cours du dosage, on suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution de pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium versé, On obtient les courbes (1) et (2) suivantes :

1-a- Dire en le justifiant laquelle des deux courbes qui correspond au dosage de la solution de chlorure d'hydrogène.

b- Déterminer graphiquement :

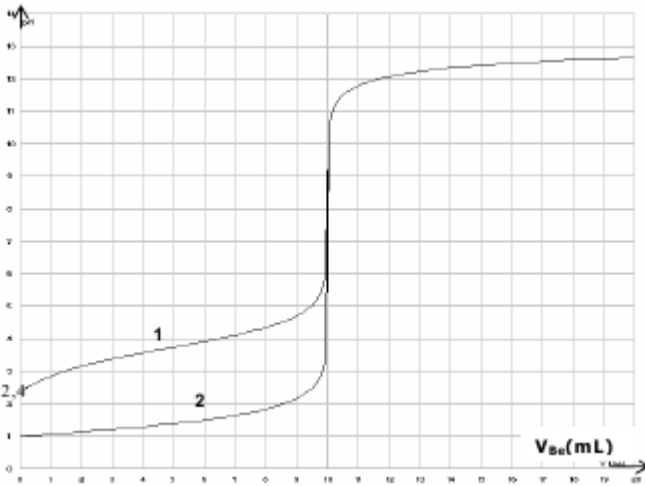
*le pH initial de la solution de chlorure d'hydrogène. Calculer C_a .

*Les coordonnées du point d'équivalence correspondant au dosage du chlorure d'hydrogène. Calculer la concentration C_b .

2-a- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit au cours de son dosage.

b- Déterminer la valeur du $\text{p}K_A$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

- c- Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de dosage. Conclure.
- 3-a- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction au point de demi-équivalence et Montre qu'à la demi-équivalence le pH du mélange réactionnel est égal au pKa du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.
- b- Calculer la concentration C_a de l'acide méthanoïque.
- 4- Pour permettre la bonne immersion de l'électrode du pH-mètre dans le mélange réactionnel on ajoute 50 mL d'eau pure à 20 mL d'acide méthanoïque contenu dans le bêcher et on refait le dosage. Préciser en le justifiant l'effet de cette dilution sur les valeurs relatives au :
- *Volume de la solution basique ajoutée pour atteindre l'équivalence. *pH du mélange réactionnel à l'équivalence.



Exercice n°8:

Dans un examen de travaux pratiques, un élève est chargé d'effectuer le dosage d'un volume $v_a = 20\text{ mL}$ d'une solution d'acide AH inconnu par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (base forte) de concentration molaire C_b afin d'identifier AH. Au cours du dosage, l'élève suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution de pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_b de base versée, les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$V_b(\text{mL})$	0	2	4	6	8	9	9.5	10	10.5	12	14	16	18	20
pH	2.81	3.62	4.03	4.38	4.8	5.16	5.48	8.31	11.2	11.9	12.12	12.23	12.3	

On donne une liste de pKa de quelques couples acide-base qui peuvent être utiles à l'identification de l'acide

Couple acide-base	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$
pKa	9,2	3,8	4,2	10,7

Le candidat est appelé à :

- 1- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour ce dosage.
- 2- Tracer la courbe représentative de $\text{pH}=f(V_b)$.
- 3- Prélever la valeur du pH :
 - a- à l'équivalence et à déduire le caractère de l'acide.
 - b- A la demi-équivalence et à identifier l'acide.
 - c- Initial de l'acide et à calculer sa concentration C_a en supposant que AH est un acide faiblement ionisé.
- 4- Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
- 5- Calculer la concentration C_b de la base.
- 6- On dilue 10 fois la solution d'acide initiale et on refait le dosage de l'acide AH par la soude, tracer sur le même papier millimétré l'allure de la nouvelle courbe de $\text{pH}=f(V_b)$