Exercice 1:

Soient une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B = 0,1 \text{ mol/L}$ et une solution d'acide éthanóique de même concentration ($c_A = c_B$).

On procède aux expériences ci-après :

- expérience I : On mélange 100 cm^3 de la solution d'acide éthanóique avec 50 cm^3 de la solution d'hydroxyde de sodium : mélange (A).
 - expérience II : Au mélange (A) on ajoute un volume supplémentaire de la solution d'hydroxyde de sodium de valeur $v = 5 \text{ cm}^3$. Le volume varie de 0,05, le mélange obtenu est appelé (B).
 - expérience III : Dans 100 cm^3 d'eau pure on ajoute un volume $v' = 5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium : mélange (C).
1. Quel est le pH du mélange (A) sachant que le pK_a du couple acide éthanóique/ion éthanóate est de 4,74 ?
 2. Dans quel sens varie le pH dans l'expérience II ? Justifier la réponse. En déduire le pH du mélange (B).
 3. Déduire de ces résultats les propriétés caractéristiques du mélange (A). Comment désigner une telle solution ? Quel(s) intérêt(s) présente-t-elle ?

Exercice 2:

Le vinaigre est une solution d'acide éthanóique dans l'eau. Son degré d'acidité représente le pourcentage massique d'acide contenu dans la solution.

On lit sur l'étiquette du vinaigre étudié « vinaigre de vin 7 ».

On veut vérifier cette indication.

On donne :

- masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,02 \text{ g/mL}$
- $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Dans le but de réaliser le dosage du vinaigre on procède d'abord à une dilution au 1/10 du vinaigre étudié ; soit S_1 la solution obtenue.

On prélève $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de S_1 et on réalise le dosage pH-métrique avec une solution de soude de concentration molaire $C_b = 0,10 \text{ mol/L}$.

Les mesures ont permis de tracer la courbe ci-dessous.

1. Faire un schéma annoté du montage utilisé pour réaliser ce dosage.
2. Ecrire l'équation-bilan du dosage.
3. Définir l'équivalence dans le cas de la réaction entre l'acide éthanóique et la soude. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E en faisant figurer sur le graphe la méthode utilisée. Donner les coordonnées du point E.
4. Retrouver graphiquement la valeur du pK_a du couple acide éthanóique/ion éthanóate.
5. Calculer la concentration C_1 de la solution S_1 puis la concentration C_a du vinaigre.
6. Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Comparer avec la valeur donnée sur l'étiquette.

Exercice 3:

On réalise différentes solutions en mélangeant à chaque opération une solution aqueuse d'acide acétique (acide éthanóique) de volume v_A et une solution aqueuse d'acétate de sodium (éthanóate de sodium) de volume v_B .

Les deux solutions utilisées pour ces mélanges ont la même concentration molaire $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les valeurs des pH de ces solutions pour différents volumes v_A et v_B sont indiquées dans le tableau suivant:

$v_B(\text{mL})$	10	10	10	10	10	20	30	40	50
$v_A(\text{mL})$	50	40	30	20	10	10	10	10	10
pH	4,1	4,2	4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5

1. On considère que les ions éthanóate sont introduits par la solution d'éthanóate de sodium et que l'acide n'est pas ionisé. En déduire l'égalité: $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{v_B}{v_A}$.
2. Représenter graphiquement le pH en fonction de $\log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$

- Montrer que l'équation de la courbe obtenue peut se mettre sous la forme $\text{pH} = A + B \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$, A et B étant des constantes.
- Déterminer les valeurs des constantes A et B. Que représente la constante A?
- Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques en solution pour $\text{pH} = 5$.

Exercice 4:

L'acide acétylsalicylique connu sous le nom d'aspirine a pour formule:

- Quelles sont les fonctions organiques que possède ce corps? Ecrire sa formule brute et calculer sa masse molaire moléculaire.
- On dissout un comprimé d'aspirine dans de l'eau distillée. Celui-ci n'étant pas entièrement soluble on filtre pour obtenir une solution A. On dose 100 mL de solution A à l'aide d'une solution B d'hydroxyde de sodium décimolaire (le milieu étant très dilué, seules les réactions acido-basiques sont à prendre en considération). On suit l'évolution du pH au cours de la réaction, la température du milieu réactionnel étant voisine de 25°C, et on obtient la courbe ci-contre.

- 2.1. L'acide acétylsalicylique est-il un acide fort ou faible? Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
- 2.2. Déduire de la courbe obtenue le pK_a du couple acide/base ainsi mis en évidence, la concentration molaire volumique de la solution A ainsi que la masse d'acide acétylsalicylique introduit dans 100 mL de cette solution.
- 2.3. Déterminer les concentrations molaires volumiques de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution A à une température voisine de 25°C.

Exercice 5:

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'une solution d'un acide inconnu par une solution de base forte.

- Avant le démarrage du dosage, la mesure du pH d'un échantillon de cette solution acide donne 2,6.

1.1. Peut-on connaître la concentration inconnue C d'acide avec la valeur du pH?

1.2. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental du dosage.

- On procède alors au dosage d'un volume $V = 10 \text{ cm}^3$ d'acide. La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C' = 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V' de la solution ajoutée sont données dans le tableau ci-dessous.

$V' \text{ (mL)}$	0	1	2	3	5	6	8	9	9,5	9,8	10	10,1	10,5	11	12	14	16
pH	2,6	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,8	5,2	5,5	6,2	8,5	10,5	11,3	11,7	12	12,4	12,7

- 2.1. Tracer soigneusement la courbe $\text{pH} = f(V')$
- 2.2. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence acido-basique tout en précisant sur le graphe la méthode utilisée. Déduire la concentration C de l'acide.
- 2.3. Montrer que l'acide ainsi dosé est faible.
- 2.4. On propose les valeurs des pK_a de quelques couples acide/base.

couple acide/base	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} / \text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$	$\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$
pK_a	2,9	3,3	4,2

Donner le nom et la formule semi-développée de l'acide tout en justifiant votre réponse.

- 2.5. Ecrire l'équation – bilan de la réaction du dosage.

2.6. Donner la limite de la valeur du pH du mélange réactionnel c'est-à-dire si V est très grand par rapport à V'.

Exercice 6 :

1. Soit une solution aqueuse d'acide nitreux HNO_2 , de concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$, de volume $V = 50 \text{ cm}^3$. L'acide nitreux est un acide faible.

1.1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide nitreux dans l'eau.

1.2. Ecrire les relations traduisant l'électroneutralité de la solution et la conservation de la matière.

1.3. Quelle est l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide nitreux/ion nitrite ?

L'exprimer en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et C. Quelle(s) approximation(s) est-il légitime de faire ?

1.4. Le pK_a du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ vaut 3,4. Quel est le pH de la solution ?

2. On dissout sans que le volume en soit affecté $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de chlorure d'hydrogène HCl dans la solution aqueuse d'acide nitreux.

2.1. Ecrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydrogène.

2.2. Quelle influence cette dissolution a-t-elle sur la solution de l'acide nitreux ?

2.3. Le pH de la solution vaut 2,3 après dissolution du chlorure d'hydrogène. Vérifier, en calculant les concentrations molaires en acide nitreux HNO_2 et en ion nitrite NO_2^- , la réponse à la question précédente.

Exercice 7 :

Données : Toutes les solutions sont à la température de 25°C ; $K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 10^{-14}$; $K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$;

$K_a(\text{acide méthanoïque}/\text{base conjuguée}) = 1,58 \cdot 10^{-4}$

L'acide méthanoïque, de formule HCOOH , est secrété comme poison par les fourmis.

1. Rappeler, au sens de Bronsted, la définition d'un acide. Donner la formule et le nom de la base conjuguée de l'acide méthanoïque.

2. Une solution aqueuse A d'acide méthanoïque a une concentration $C_a = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un $\text{pH} = 3,25$.

2.1. Définir le coefficient d'ionisation α de l'acide méthanoïque en solution.

2.2. Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque dans la solution considérée.

2.3. Peut-on qualifier l'acide méthanoïque d'acide faible ? (réponse à justifier).

2.4. On verse dans un bécher un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution A. On y ajoute progressivement un volume V_b d'une solution aqueuse B d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2.4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions A et B.

2.4.2. On note V_{bE} le volume de la solution B qu'il faut verser dans le volume V_a de la solution A pour atteindre

l'équivalence acido-basique. On verse un volume $V_b = \frac{1}{2} V_{bE}$ dans le volume V_a de la solution A. Le mélange ainsi obtenu a un $\text{pH} = 3,80$.

2.4.3. Préciser, en justifiant, la nature du mélange ainsi obtenu. Rappeler une propriété caractéristique du mélange.

2.4.4. Donner, justification à l'appui, la valeur du pK_a du couple acide/base associé à l'acide méthanoïque.

2.5. On se propose de réaliser un mélange de même nature que celui obtenu en 2.4 à l'aide d'une solution S_1 d'acide méthanoïque de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution S_2 de méthanoate de sodium de concentration $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les volumes V_1 de S_1 et V_2 de S_2 nécessaires à la réalisation d'un mélange de volume $V = 100 \text{ mL}$ et de $\text{pH} = 3,80$.