

Exercice 1 :

Afin de déterminer le pKa du couple acide éthanoïque / ion éthanoate, on mesure le pH du mélange de deux solutions S₁ (éthanoate de sodium) et S₂ (acide éthanoïque) contenant ces deux espèces chimiques. S₁ et S₂ ont la même concentration molaire volumique C₁ = C₂ = 0,1 mol.L⁻¹.

1. On mélange V₁ = 10 mL de S₁ avec V₂ = 40 mL de S₂. Le pH du mélange vaut 4.
- 1.1. Déterminer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes dans ce mélange.

1.2. A partir des valeurs trouvées vérifier l'égalité : $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{V_1}{V_2}$

NB. Pour toute la suite, ce résultat sera admis.

2. On effectue les mesures de pH pour des mélanges de S₁ et S₂ correspondant à différentes valeurs de V₁ et V₂. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

Mélange	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉
V ₁ (mL)	4	10	20	30	40	40	40	40	40
V ₂ (mL)	40	40	40	40	40	30	20	10	4
pH	3,6	4,0	4,3	4,5	4,6	4,7	4,9	5,2	5,6
$\log \frac{V_1}{V_2}$									

- 2.1. Compléter le tableau puis tracer la courbe pH = f (log $\frac{V_1}{V_2}$). Echelle : abscisse : 10 cm → 1 ; ordonnée : 2 cm → pour 1

- 2.2. En déduire la relation entre le pH et le rapport $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$. On précisera les valeurs des constantes qui figurent dans cette relation.

- 3.1. Ecrire l'équation bilan représentant la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
- 3.2. Après avoir rappeler la définition de la constante d'acidité Ka, déduire l'expression littérale du pH d'une solution contenant à la fois CH₃COOH et CH₃COO⁻ en fonction du pKa du couple.
4. Déduire des questions précédentes, la valeur approchée du pKa du couple.

Exercice 2 :

On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique C_a = 0,100 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.
- 3) Donner la définition selon Bronstéd d'un acide.
- 4) Dans un bécher, on introduit un volume V_a = 20mL de cette solution. On y ajoute un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique C_b = 0,250 mol.L⁻¹.
 - a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - b) Calculer le volume V_E d'hydroxyde de sodium 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 HCOOH/HCOO⁻.
- 6) Quand V_b devient très grand, largement supérieur à V_E, quelle est, alors, la valeur limite du pH de la solution ?
- 7) En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment, tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher.

Exercice 3 :

Un composé organique B a pour formule brute C_2H_7N .

- Donner les formules semi-développées possibles, les noms et classes de ces isomères.
- Une solution aqueuse (S) du composé B de concentration molaire volumique $C_b = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 11,8 à 25°C.

2.1. Le composé B est-il une base faible ou une base forte ? Pourquoi ?

2.2. Déterminer théoriquement la valeur du pKa du couple acide-base relatif au composé B.

2.3. Pour vérifier la valeur de ce pKa, on procède au dosage d'un volume $V_b = 30 \text{ mL}$ de (S).

Ce dosage est réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

La courbe de variation du pH du milieu réactionnel est représentée sur une feuille de papier millimétré ci-dessous

2.3.1. En quoi la courbe $\text{pH} = f(V)$ confirme-t-elle la force de la base B, explicitée à la question 2.2.1. ?

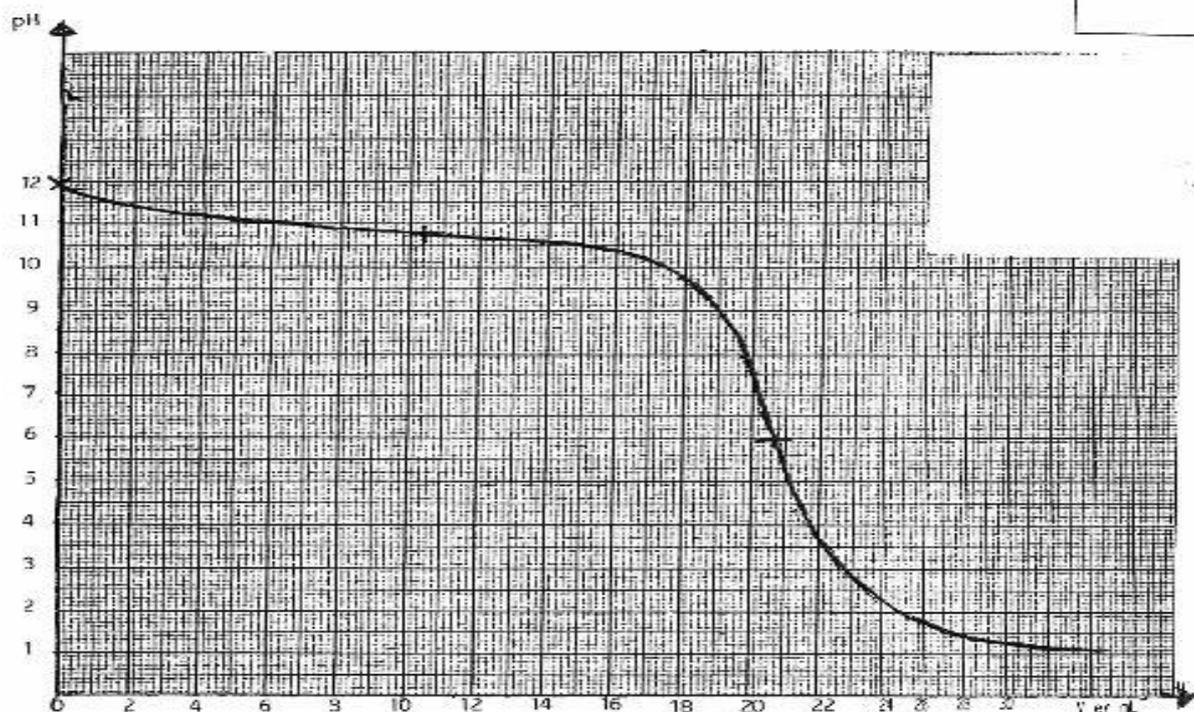
2.3.2. Déterminer graphiquement la valeur du pKa du couple acide-base relatif au composé B et la comparer à celle déterminé théoriquement à la question 2.2.2.

2.4. Lors du dosage de la solution (S), on peut repérer le point d'équivalence en utilisant un indicateur coloré. Parmi les indicateurs colorés suivants, quel est le plus approprié pour repérer le point d'équivalence ? (justification à l'appui).

Indicateur	Hélianthine	B.B.T	Phénolphtaléine
Zone de virage	3,1 – 4,4	6,0 – 7,6	8,2 – 10,0

Le candidat ne doit écrire sur cette feuille ni nom ni numéro de table.

N° Abonnement



Exercice 4 :

« Les solutions tampons présentent la propriété de garder le pH du milieu dans lequel elles se trouvent, constant.

L'effet tampon a une très grande importance en biochimie puisque les pH des liquides physiologiques ont des valeurs très précises et sont contrôlés par des solutions tampons naturelles. »

On se propose de préparer une solution tampon constituée d'une amine RNH_2 et de son acide conjugué RNH_3^+ . Pour cela, on fait réagir une solution aqueuse (A) d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse (B) d'une amine RNH_2 de concentration $C_B = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 11,4$. Les solutions sont maintenues à la température de 25°C pendant toutes les expériences.

1. Etude de la solution (A).

L'acide chlorhydrique est un monoacide fort.

- 1.1. Définir un acide fort et écrire l'équation bilan de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau.
- 1.2. Calculer la valeur du pH de la solution (A).

2. Etude de la solution (B).

- 2.1. Après avoir défini une base faible, montrer que l'amine RNH_2 est une base faible.
- 2.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'amine avec l'eau.
- 2.3. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution (B) et montrer que le pK_a du couple RNH_3^+/RNH_2 associé à l'amine est 10,3.

3. Préparation de la solution tampon

Pour préparer une solution tampon (S) de $\text{pH} = 10,3$; on mélange les volumes V_A et V_B des solutions (A) et (B).

- 3.1. Définir une solution tampon et rappeler sa propriété essentielle.
- 3.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide fort et la base faible.
- 3.3. Calculer les volumes V_A et V_B nécessaires pour obtenir une solution tampon de volume $V = 260 \text{ mL}$.

Exercice 5:

Données : Toutes les solutions sont à la température de 25°C ; $K_a (H_2O/HO^-) = 10^{-14}$; $K_a (H_3O^+/H_2O) = 1$; K_a (acide méthanoïque/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).
3. 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 $C_b = 2,5 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions A et B.
4. 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 $V_b = 1/2 V_{bE}$ dans le volume V_a de la solution A. Le mélange ainsi obtenu a un $\text{pH} = 3,80$.
 - 4.1. Préciser, en justifiant, la nature du mélange ainsi obtenu. Rappeler une propriété caractéristique du mélange.
 - 4.2. Donner, justification à l'appui, la valeur du pK_a du couple acide/base associé à l'acide méthanoïque.