

Donnée : à 25°C, le produit ionique de l'eau  $K_e=10^{-14}$ .

**Exercice n°1: session principale 2013 - sciences techniques :**

Sur l'étiquette d'une bouteille de vinaigre commerciale, on lit « **vinaigre à 8°** », cela signifie que 100g de vinaigre renferme 8g d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . On considère que la solution commerciale de vinaigre est une solution aqueuse de vinaigre de la concentration  $C_0$ .

On désire déterminer le degré d'acidité de ce vinaigre et de le comparer à la valeur indiquée sur l'étiquette. Pour cela on dose le vinaigre à l'aide d'une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration molaire  $C_B=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ .

1. Le vinaigre étant trop concentré pour être dosé par la solution d'hydroxyde de sodium  $S_B$ , on le dilue 100 fois. On obtient ainsi une solution diluée  $S_1$  d'acide éthanoïque de concentration  $C_1$ .

Choisir parmi la liste du matériel suivante la verrerie nécessaire pour réaliser cette dilution :

Fiole jaugée (1L) ; erlenmeyer (1L) ; éprouvette graduée (10mL) ; éprouvette graduée (20mL) ; pipette jaugée (10mL) ; pipette jaugée (20mL).

2. On prélève un volume  $V_1=10\text{mL}$  de la solution ( $S_1$ ) que l'on dose avec la solution ( $S_B$ ), en présence d'un indicateur coloré approprié : la phénolphthaléine (zone de virage : 8,2 – 10,0).

L'équivalence acido-basique est obtenu le volume de la solution ( $S_B$ ) versé est  $V_{BE}=13,5\text{mL}$ .

a. La solution obtenue à l'équivalence est-acide-basique ou neutre ? Justifier.

b. En déduire la nature (forte ou faible) de l'acide éthanoïque.

Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

c. Ecrire l'équation la réaction qui se produit au cours du dosage et montrer qu'elle est totale.

d. Déterminer la concentration molaire  $C_1$  de la solution ( $S_1$ ). En déduire la valeur de  $C_0$ .

e. Calculer le degré d'acidité de ce vinaigre (la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100g de solution de vinaigre). Le résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette.

Données : La masse volumique du vinaigre  $\rho=1010\text{g.L}^{-1}$ .

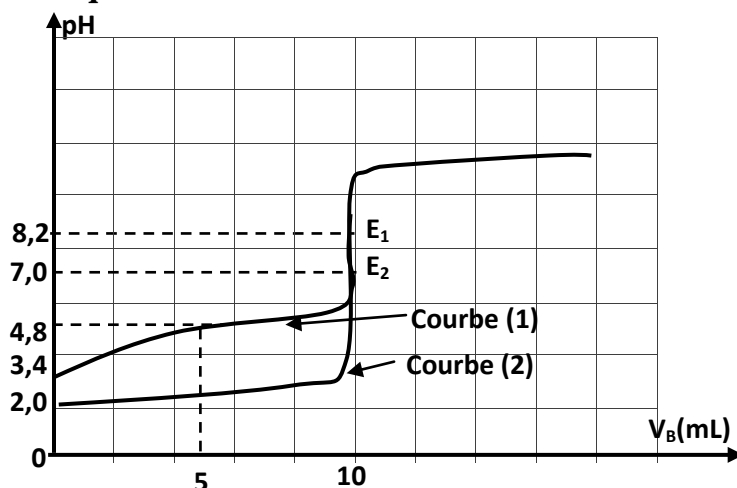
La masse molaire de l'acide éthanoïque :  $M= 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

La constante d'acidité du couple (acide éthanoïque/ion éthanoate) :  $K_a=1,58.10^{-5}$ .

**Exercice n°2: Session Principale 2011 - Sciences techniques :**

On dispose de deux solutions de même concentration  $C_A$ , l'une de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (acide fort) et l'autre d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

On dose, séparément, un volume  $V_A=10 \text{ mL}$  de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{OH}^-$ ) de concentration  $C_B=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ .



On suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On obtient les courbes (1) et (2) du graphique.

1. a. Montrer que la courbe (2) correspond au dosage de la solution HCl.
- b. Ecrire l'équation de la réaction de ce dosage.
- c. En exploitant la courbe (2), déterminer  $C_A$ .
2. Montrer que l'acide éthanóique est un acide faible.
3. a. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide éthanóique dans l'eau.
- b. Dresser le tableau d'évolution du système en fonction de l'avancement volumique.
- c. Etablir, en fonction de  $C_A$  et  $[H_3O^+]$ , l'expression de  $K_a$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ . Calculer la valeur de son  $pK_A$ .
- d. En justifiant la réponse, retrouver cette valeur par exploitation de la courbe (1).

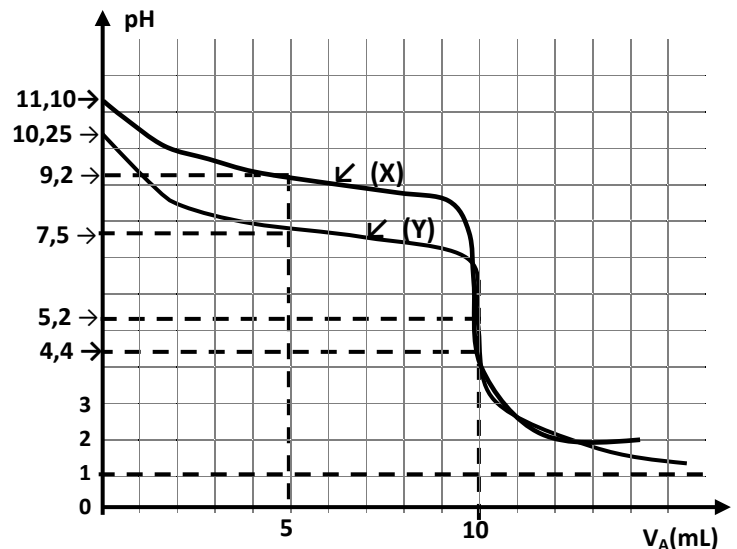
### Exercice n°3: Session principale 2012 – Section mathématiques

On considère une solution  $S_1$  d'une monobase  $B_1$  de concentration  $C_1=10^{-1}mol.L^{-1}$  et de  $pH=11,1$ .

1. a. Déterminer le taux d'avancement final  $t_f$  de la réaction d'ionisation de la base  $B_1$  avec l'eau et en déduire si cette base est faible ou forte.
- b. Montrer que pour le couple  $BH^+/B$  le  $pK_A=9,2$ .
2. On réalise le dosage d'un volume  $V_B = 10$  mL de la solution ( $S_1$ ). Puis, on réalise le dosage d'un volume  $V'_B=10mL$  d'une solution d'une monobase  $B_2$  de concentration  $C_2$ .

Pour chacun des dosages, on utilise une solution aqueuse  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A$ . Sur la figure ci-contre sont tracées les deux courbes X et Y des dosages utilisés.

- a. Attribuer à chaque courbe de dosage la base correspondante. Justifier.
- b. Montrer que  $C_1=C_2$ .
3. On s'intéresse au dosage de la solution aqueuse de la base  $B_1$ .
  - a. Ecrire l'équation de la réaction de dosage  $B_1$ . Vérifier que cette réaction est pratiquement totale.
  - b. Préciser, en le justifiant, si le mélange obtenu à l'équivalence est acide, basique ou neutre.
4. Comparer à l'aide de deux méthodes différentes, les forces des deux bases  $B_1$  et  $B_2$ .



**Exercice n°4: session principale 2012- section sciences expérimentales :**

A partir des acides notés  $A_1H$ ,  $A_2H$  et  $A_3H$ , on prépare à  $25^\circ C$  les solutions  $(S_1)$ ,  $(S_2)$  et  $(S_3)$ , de concentration  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  et de pH respectifs  $pH_1=3,4$  ;  $pH_2=2$  et  $pH_3=2$ .

1. Avec une solution de soude de concentration molaire  $C_B$ , on dose le même volume  $V_A=10\text{mL}$  de chacune des trois solutions  $(S_1)$ ,  $(S_2)$  et  $(S_3)$ . Les volumes de solution de soude ajoutés à l'équivalence sont égaux respectivement à 2mL, 10mL et 2mL.

a. Montrer que  $(S_1)$  et  $(S_3)$  ont la même concentration molaire.

b. En déduire que l'acide  $A_3H$  est plus fort que l'acide  $A_1H$ .

2. a. Trouver une relation entre  $C_2$  et  $C_3$ .

b. En déduire, parmi  $A_1H$ ,  $A_2H$  et  $A_3H$ , celui qui est fort.

3. On réalise la dilution au 1/10 de chacune des solutions précédentes. En mesurant le pH des nouvelles solutions  $(S'_1)$ ,  $(S'_2)$  et  $(S'_3)$ , on trouve successivement  $pH'_1 = 3,9$ ;  $pH'_2 = 2,5$  et  $pH'_3 = 3$ .

Montrer que les résultats de mesures de pH après dilution confirment la réponse à la question (2.b) et que l'acide en question est un acide fort.

4. a. Calculer la concentration molaire initiale de la solution d'acide fort.

b. En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_B$  de la solution de soude utilisée pour le dosage.

5. a. Déterminer la valeur de la concentration des deux autres solutions d'acides avant la dilution.

b. Montrer que l'acide  $A_1H$  est le plus faible.

**Exercice n°5: Session Principale 2013 - mathématiques :**

On considère deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  respectivement d'une monobase  $B_1$  et d'une monobase  $B_2$  de même concentration  $C_B$ . On dose séparément un volume  $V_B=10\text{mL}$  de chacune des deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A$  et de  $pH=2,3$ . L'équivalence acido-basique est obtenue dans les deux cas, par l'ajout d'un volume d'acide égal à 20mL.

Le tableau suivant rassemble les résultats de quelques mesures, avec  $V_A$  le volume d'acide ajouté :

$V_A$ (mL)		0	10	20	40
pH	Solution $S_1$	10,6	9,2	5,5	2,7
	Solution $S_2$	12	11,5	7,0	2,7

1. a. Comparer les forces des deux monobases  $B_1$  et  $B_2$ .

b. Déterminer la concentration molaire  $C_A$  de la solution d'acide chlorhydrique.

c. Déterminer la concentration molaire  $C_B$  des deux solutions basiques.

2. a. L'une des deux bases est forte. Identifier cette base par une méthode de votre choix.

b. Déterminer le  $pK_A$  du couple associé à la base faible.

c. Identifier la base faible à partir du tableau suivant :

d. Ecrire l'équation de la réaction de la base faible par l'acide chlorhydrique.

Couple acide/base	$pK_a$
$NH_4^+/NH_3$	9,2
$C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$	10,8
$C_5H_5NH^+/C_5H_5N$	5,4

3. a. Préciser le nom et les propriétés de la solution obtenue par l'ajout à la solution de la base faible d'un volume  $V_A=10\text{mL}$  d'acide chlorhydrique.

b. Justifier la valeur du pH obtenue suite à l'ajout d'un volume  $V_A=40\text{mL}$  d'acide à chacune des solutions  $S_1$  et  $S_2$ .

### Exercice n°6 :

On suppose que toutes les solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$  et on néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant celles provenant de l'ionisation de l'acide.

On prépare une solution ( $S_1$ ) d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  de concentration  $C_1=5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$  et de  $\text{pH}=3$ .

1. Faire le tableau d'avancement faisant intervenir l'avancement volumique..
2. a. Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction étudiée.
- b. En déduire que l'acide nitreux est un acide faible.
- c. Déterminer la valeur de la constante d'acidité  $K_a$  du couple (acide nitreux/ion nitrite).
3. On réalise le dosage d'un volume  $V_A=30\text{mL}$  de ( $S_1$ ) à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) de concentration molaire  $C_b$ .

On porte dans le tableau suivant les résultats des mesures relatifs seulement à deux points du dosage acido-basique :

Nature du point	pH du mélange	Volume de la solution $\text{NaOH}$ versée (mL)
Point de demi-équivalence	3,6	7,5
Point d'équivalence	7,6	15

- a. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit dans le mélange réactionnel lors du dosage.
- b. Rappeler la relation d'équivalence et en déduire  $C_b$ .
- c. Justifier le caractère basique du mélange réactionnel à l'équivalence.
4. a. Préciser le nom et les propriétés de la solution obtenue à la demi-équivalence.
- b. En déduire la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple (acide nitreux/ion nitrite).

### Exercice n°7

On réalise les dosages de deux solutions aqueuses d'acides  $\text{HCl}$  et  $\text{HCOOH}$  par une solution aqueuse de soude  $\text{NaOH}$  de concentration  $C_B=0,01\text{mol.L}^{-1}$ .

Les deux solutions acides sont de même concentration  $C_A=0,01\text{mol.L}^{-1}$  et utilisées à volume identique  $V_A = 20\text{mL}$ .

Les résultats des dosages sont groupés dans le tableau suivant :

Volume de soude versé (mL)	0	10	19	20	21	30
pH pour le dosage de $\text{HCl}$	2	2,5	3,6	7,0	10,3	11,4
pH pour le dosage de $\text{HCOOH}$	2,9	3,8	5,1	7,7	10,3	11,4

1. a. En utilisant le pH initial de chaque solution acide, montrer que  $\text{HCl}$  est un acide fort et  $\text{HCOOH}$  est un acide faible.
- b. Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de chacun des acides dans l'eau.
2. Ecrire l'équation de la réaction du dosage pour chaque acide.
3. a. Donner la relation d'équivalence acido-basique.
- b. En déduire le  $\text{pH}_E$  à l'équivalence pour chaque acide.
- c. Justifier, pour chaque cas, la valeur du  $\text{pH}_E$  trouvé à l'équivalence.
4. La constante d'acidité de l'acide faible  $\text{HCOOH}$  est  $K_A=1,58.10^{-4}$ . Retrouver la valeur de  $K_A$  en s'aidant du tableau.