

Exercice N° 1

On dispose de deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de même concentration molaire $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

- (S_1) : Solution aqueuse d'acide chlorhydrique **HCl (acide fort)**.
- (S_2) : Solution aqueuse d'acide méthanoïque **HCOOH (acide faible)**.

I- La mesure du **pH** des deux solutions (S_1) et (S_2) a donné les valeurs suivantes : $\text{pH}_1 = 2,448$ et $\text{pH}_2 = 1,097$.

1- Accorder à chaque **solution** la valeur de son **pH**. Justifier.

2- a- Dresser le **tableau descriptif d'avancement volumique** relatif à la réaction d'un acide **AH** avec l'eau.

b- Montrer que le **taux d'avancement** final s'écrit : $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$.

3- On considère la **solution aqueuse** de l'acide chlorhydrique **HCl**.

a- Ecrire l'équation **modélisant** l'ionisation de l'acide chlorhydrique **HCl** dans l'eau.

b- Rappeler, sans **démonstration**, l'expression du **pH** de la solution (S_1).

c- Déduire la concentration molaire **C** des deux solutions (S_1) et (S_2).

d- Calculer le **taux d'avancement** final τ_{1f} de l'ionisation du **HCl** dans la solution (S_1).

4- On considère maintenant la **solution aqueuse** de l'acide méthanoïque **HCOOH**.

a- Ecrire l'équation modélisant l'ionisation de l'acide méthanoïque **HCOOH** dans l'eau.

b- Déterminer les **concentrations molaires** des différentes entités chimiques (**autres que l'eau**) présentés dans la solution (S_2).

c- Appliquer la **loi d'action de masse** pour trouver le **pKa** du couple **HCOOH/HCOO⁻**.

d- Calculer le **taux d'avancement** final τ_{2f} de l'ionisation du **HCOOH** dans la solution (S_2).
Conclure.

e- Etablir l'expression du **pH** de la **solution** (S_2) en précisant les **approximations nécessaires**.

II- On prend les **deux solutions précédentes** (S_1) et (S_2) et on les **dilue**. Pour différentes concentrations molaires **C**, on mesure les valeurs du **pH** des deux solutions (S'_1) et (S'_2) ainsi obtenues.

On donne les courbes de **pH** des **deux solutions** en fonction de **(-log C)** : **pH = f(-log C)** et on suppose que le **HCOOH** sera supposé **faiblement ionisé** dans toutes les solutions.

1- **Identifier** la courbe qui correspond à chaque solution.

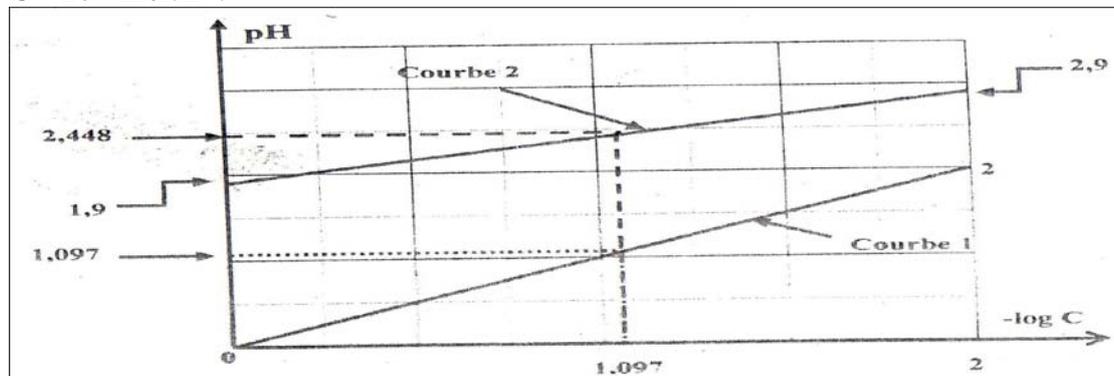
2- Déduire le **pKa** du couple **HCOOH/HCOO⁻**.

3- a- En utilisant les courbes données, déterminer les **taux d'avancement** finaux τ'_{1f} et τ'_{2f} pour $C' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b- Déduire l'influence de la **dilution** sur :

- L'**ionisation** de l'acide chlorhydrique en comparant τ_{1f} et τ'_{1f} .
- L'**ionisation** de l'acide méthanoïque en comparant τ_{2f} et τ'_{2f} .

c- Calculer le volume V_e d'eau ajoutée à $V = 20 \text{ mL}$ de (S_1) pour obtenir (S'_1) dans le cas où $C' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Exercice N° 2

On dissout une masse m d'éthanoate de sodium CH_3COONa dans l'eau distillée pour obtenir une solution (S_0) de concentration molaire C_0 et de $\text{pH}_0 > 8$.

1- a- Ecrire les équations des réactions qui accompagnent la dissolution de l'éthanoate de sodium dans l'eau sachant que CH_3COONa est un électrolyte fort.

b- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique relatif à l'ionisation de l'ion éthanoate CH_3COO^- dans l'eau.

2- a- Montrer qu'à l'équilibre, on a : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_0(1 - \tau_{f0})$: (τ_{f0} est le taux d'avancement final de la réaction de dissociation de la base CH_3COO^-).

b- Etablir l'expression de la constante d'acidité K_a du couple ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) en fonction de C_0 ; τ_{f0} ; pH_0 et $\text{p}K_e$.

c- En supposant que la base est faiblement ionisée, montrer que $\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_0)$.

3- On procède à la dilution d'un volume V_0 de la solution (S_0) en ajoutant un volume V_e d'eau distillé. La base CH_3COO^- reste toujours faiblement ionisée. On obtient une solution (S).

a- Montrer que le pH de la solution (S) a pour expression $\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{V_e}{V_0} \right)$.

b- on donne le graphe traduisant les variations de pH en fonction de $\log \left(1 + \frac{V_e}{V_0} \right)$

- Déduire du graphe la valeur de pH_0 .
- Sachant que $\tau_{f0} = 7,41 \cdot 10^{-5}$, calculer la valeur de C_0 .
- En déduire la valeur du $\text{p}K_a$.
- Déterminer le volume V_e que l'on doit ajouter à $V_0 = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_0) pour obtenir une solution (S) de $\text{pH} = 8,37$.

Exercice N° 3

Soient quatre solutions (S_1) ; (S_2) ; (S_3) et (S_4) de concentrations molaires respectives C_1 ; C_2 ; C_3 et C_4 tels que $C_2 = 2 C_1$ et $C_3 = C_4$. On donne le tableau de valeurs suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)
pH avant dilution	pH_1	$\text{pH}_2 = \text{pH}_1$	$\text{pH}_3 = 2$	$\text{pH}_4 = 12$
pH' après une dilution 10 fois	$\text{pH}'_1 + 1 = 3,875$	$\text{pH}'_2 > \text{pH}_2$	$\text{pH}'_3 = 3$	$\text{pH}'_4 = 11$

1- a- Rappeler, sans démonstration, les expressions des pH d'une solution d'un acide fort et d'une solution d'une base forte.

b- Déterminer la variation du pH ($\Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH}$) suite à une dilution 10 fois d'un acide fort et d'une base forte.

c- Déduire si chacune des solutions (S_3) et (S_4) est une solution d'acide ou de base forte(e) ou faible d- Calculer C_3 .

2- a- Donner l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction de dissociation d'un acide dans l'eau en fonction de son pH et de la concentration molaire C de la solution aqueuse.

b- Comparer, en le justifiant, les taux d'avancement finaux τ_{1f} et τ_{2f} de la dissociation des deux acides respectivement dans (S_1) et (S_2).

c- en déduire une comparaison entre les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} du couple acide/base respectivement dans (S_1) et (S_2).

d- Sachant que l'acide dans (S_1) est faiblement ionisé avant et après dilution et que la valeur de son $\text{p}K_a$ est $\text{p}K_{a1} = 4,75$, établir l'expression du pH d'un acide faible et déduire la valeur de C_1 .

Exercice N°4

On prépare une solution aqueuse (S) moyennement diluée, d'acide éthanóique CH_3COOH de volume V et de $\text{pH} < 6$

- 1- Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- 2- Dresser un tableau descriptif d'avancement volumique du système chimique.
- 3- On considère que l'acide éthanóiques'ionise très faiblement dans l'eau.
 - a- Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction de CH_3COOH dans (S) est $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$
 - b- Exprimer, en fonction de C et τ_f , les concentrations des différentes espèces chimiques, autres que l'eau, présentes dans la solution (S).
 - c- Montrer que la constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est $K_a = C\tau_f^2$.
 - d- Déduire l'expression du pH de la solution (S).
 - e- Pour $C = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a $\tau_f = 2.10^{-2}$. Calculer la valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Calculer la valeur du pH .
- 4- En diluant n fois la solution S. On obtient une solution S' de volume $V' = nV$ et de concentration C' . On considère les cas pour lesquels CH_3COOH reste faiblement ionisé.
 - a- En utilisant l'expression de K_a , calculer n pour que le taux d'avancement final τ'_f de la réaction de CH_3COOH dans (S') soit $\tau'_f = 2\tau_f$.
 - b- Exprimer la variation de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}' - \text{pH}$) en fonction uniquement de C et C' .
 - c- Montrer que $\Delta\text{pH} = \frac{1}{2} \log n$.
 - d- Dans le cas où $n = 10$, choisir le matériel nécessaire pour réaliser cette dilution en précisant la démarche expérimentale qu'il faut suivre pour préparer cette dilution.

Matériel à disposition : 3 pipettes de 1 mL ; de 2 mL et de 10 mL.

3 fioles jaugées de 50 mL ; de 100 mL et de 250 mL.

Exercice N° 5

On considère une solution aqueuse (S) d'ammoniac NH_3 de concentration molaire $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 11,1$.

- 1- a- Montrer que l'ammoniac NH_3 est une base faible.
 - b- Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
 - c- Dresser le tableau descriptif volumique de l'évolution du système chimique
 - d- Calculer les concentrations des entités chimiques, autres que l'eau, présentes dans la solution (S).
 - e- Déduire la valeur du pK_a du couple acide/base dont la base conjuguée est NH_3 .
 - 2- a- Etablir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'ammoniac avec l'eau en fonction du pH de la solution (S), du pK_e et de sa concentration molaire C . Calculer τ_f .
 - b- En déduire que l'ammoniac NH_3 est une base faiblement ionisé dans la solution (S).
 - 3- Déduire l'expression du pH de la solution (S) en fonction du pK_e ; pK_a et C .
- Retrouver la valeur du pK_a du couple acide/base précédent.
- 4- Une solution (S') de concentration molaire C' et de volume $V' = 100 \text{ mL}$ est obtenue en diluant un volume V_0 de la solution (S). La mesure du pH de la solution (S') donne $\text{pH}' = 10,6$.
 - a- Déterminer les concentrations molaires des entités chimiques, autres que l'eau, présentes dans la solution (S').
 - b- Montrer que $C' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - c- En déduire le volume V_0 .
 - 5- a- Déterminer le taux d'avancement final τ'_f de la réaction de l'ammoniac avec l'eau dans la solution (S').
 - b- En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'ammoniac NH_3 .