

Exercice N°1 :

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration molaire $C=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$. La mesure du pH donne $\text{pH}=2,9$.

1°/ Ecrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

2°/a- En négligeant les ions H_3O^+ provenant de l'eau, dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction.

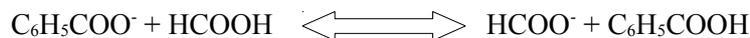
b- Etablir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction en fonction du pH et C.

c- En déduire si l'acide méthanoïque est fort ou faible.

3°/a- Etablir l'expression de la constante d'acidité K_{a1} du couple qui correspond à l'acide méthanoïque en fonction de C et τ_f .

b- Calculer la valeur de K_{a1} et en déduire que $\text{p}K_{a1}=3,74$.

4°/ L'acide méthanoïque réagit avec l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ selon la réaction d'équation :



La constante d'équilibre relative à cette réaction est $K=2,51$.

a- Donner les couples acide-base mis en jeu.

b- Comparer la force des acides et la force des bases mis en jeu.

c- Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de K_{a1} et K_{a2} avec K_{a2} la constante d'acidité relative à l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

d- Calculer $\text{p}K_{a2}$ et affirmer le résultat de la question b.

Exercice N°2 :

On prépare une solution (S) de concentration C en dissolvant 24 mL d'ammoniac (NH_3) gaz dans 100cm^3 d'eau. Le pH de la solution (S) est $\text{pH}= 10,6$.

1°/ Montrer que $C= 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

2°/a- Dresser le tableau d'évolution du système.

b- Etablir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction en fonction du pH, Ke et C.

c- Calculer τ_f et conclure.

3°/ On se propose de préparer à partir de (S), un volume $V_1= 100 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) de concentration $C_1 = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Déterminer la valeur du prélèvement V à effectuer à partir de (S) pour préparer les 100 mL de (S_1).

b- On dispose du matériel suivant :

- Des fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 500 mL.
- Des pipettes jaugées de 1 mL, 5 mL, 10 mL et 20 mL.
- De l'eau distillée.

Décrire le mode opératoire permettant d'effectuer cette dilution en choisissant la verrerie la plus adéquate et qui nécessite le minimum d'opérations.

4°/a- Déterminer la nouvelle valeur pH_1 du pH de (S_1). (on donne : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$).

b- Calculer τ_{f1} de la solution (S_1).

c- Comparer τ_f et τ_{f1} . Déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'ammoniac.

Exercice N°3 :

On prépare trois solutions aqueuses d'acides notées (S_1) ; (S_2) et (S_3) en dissolvant dans l'eau pure trois acides A_1H ; A_2H et A_3H de même concentration $C = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les pH de ces solutions ont pour valeurs respectives $\text{pH}_1= 3,55$, $\text{pH}_2 = 3,05$ et $\text{pH}_3 = 2,3$.

1°/ L'un de ces acides est le chlorure d'hydrogène (acide fort), lequel ? Justifier la réponse.

2°/ Comparer les forces relatives de deux acides faibles. Justifier la réponse.

3°/a- Ecrire l'équation de la réaction d'un acide AH avec l'eau.

b- Dresser le tableau d'avancement correspondant à cette réaction.

c- Calculer le taux d'avancement final de ces deux acides faibles, vérifier leur classement établi précédemment.

4°/a- Montrer que le pH d'un monoacide faible est $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$.

Calculer les pK_a des couples (A_1H/A_1^-) et (A_2H/A_2^-) .

b- Identifier alors les deux acides faibles.

Couple	HCOOH/HCOO ⁻	HCN/CN ⁻	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻
pK_a	3,8	9,3	4,8

5°/ A un volume $V = 10\text{cm}^3$ de la solution (S_1) on ajoute un volume V_0 d'eau distillée, on obtient une solution (S_1') de pH_1' .

a- Montrer que $pH_1' = pH_1 + \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{V_0}{V} \right)$

b- Pour quelle valeur V_0 on a $pH_1' = 4,05$

Exercice N°4 :

On dispose de deux solutions aqueuses de deux bases B_1 et B_2 de même concentration molaire $C = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ et de pH respectifs $pH_1 = 13$ et $pH_2 = 11,1$.

1°/ Etablir l'expression du taux d'avancement final τ_f d'une base B .

2°/ Montrer que B_1 est une base forte et que B_2 est une base faiblement ionisée.

3°/a- Montrer que la constante d'acidité K_a du couple B_2H^+/B_2 s'écrit sous la forme $k_a = \frac{k_e}{C \cdot \tau_f^2}$

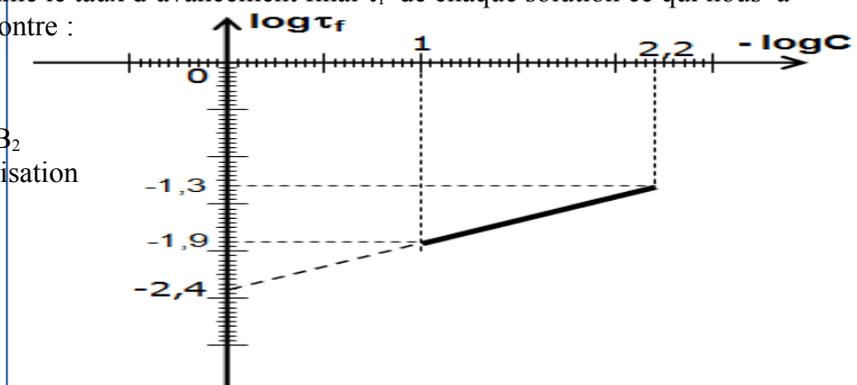
b- Dédurre l'expression du pH de B_2 en fonction de C , pK_e et pK_a .

4°/ On prépare différentes solutions de la base B_2 dont les concentrations molaires sont inférieures à $0,1\text{mol.L}^{-1}$ et supérieures à $6,3 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. On a déterminé le taux d'avancement final τ_f de chaque solution ce qui nous a permis de tracer la courbe de la figure ci-contre :

a- Justifier l'allure de la courbe.

b- En exploitant la courbe :

- Déterminer le pK_a du couple B_2H^+/B_2
- Montrer que la dilution favorise l'ionisation d'une base faible.



Exercice 5 :

Toutes les solutions sont prises à la température 25°C , température à laquelle $pK_e = 14$.

On dispose de quatre solutions S_1, S_2, S_3 et S_4

Solution	C (mol.L^{-1})	pH
$S_1(\text{HCl})$	C_1	$pH_1 = 2,4$
$S_2(\text{HCOOH})$	$C_2 = 0,1$	$pH_2 = 2,4$
$S_3(\text{NaOH})$	$C_3 = 10^{-2}$	pH_3
$S_4(\text{NH}_3)$	$C_4 = C_3$	$pH_4 = 10,6$

1°/ Montrer que l'acide méthanoïque HCOOH est faible.

2°/a- Sachant que l'acide chlorhydrique est fort, comparer sans calcul C_1 et C_2 . Justifier.

b- Calculer C_1 .

3°/ On considère la solution S_2 d'acide méthanoïque

a- Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction d'ionisation de cet acide..

b- Calculer le taux d'avancement final τ_{2f} de la réaction. Montrer que HCOOH est faiblement ionisé.

c- Etablir alors la relation suivante : $K_a = C_2 \tau_{2f}^2$. Calculer le pK_a du couple HCOOH/HCOO⁻

d- En utilisant la relation précédente, montré que la dilution favorise l'ionisation d'un acide faible.

4°/a- Sachant que NaOH est une base forte, et NH_3 est base faible, comparer sans calcul pH_3 et pH_4 . Justifier.

b- Calculer pH_3 .

5°/ Dans la suite, on suppose que la base NH_3 est faiblement ionisée.

a- Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction d'ionisation de cette base.

- b- Etablir l'expression de son pH en fonction de pKe, C₄ et de pKa du couple NH₄⁺/NH₃.
 c- A un volume V₀=10 mL de la solution S₄ on ajoute un volume d'eau V_e pour obtenir une solution S'₄ d'ammoniac de concentration molaire C'₄= 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹. Calculer le pH de S'₄ ainsi que V_e

Exercice 6 :

1°/ On prépare, à la température 25°C, une solution aqueuse (S) d'éthylamine C₂H₅NH₂, de concentration molaire C = 0,5 mol.L⁻¹ et de pH = 12,25.

a- Ecrire l'équation de la réaction de cette base faible avec l'eau et dresser un tableau descriptif d'évolution du système chimique en utilisant l'avancement volumique noté y.

b- Montrer que l'expression du taux d'avancement final τ_f peut se mettre sous la forme : $\tau_f = \frac{10^{pH - pke}}{C}$

c- Dédire que l'éthylamine est faiblement ionisée dans l'eau.

2°/a- Exprimer la constante d'acidité Ka du couple C₂H₅NH₃⁺/C₂H₅NH₂ en fonction de τ_f et C

b- Montrer, en précisant l'approximation utilisée que: $pH = \frac{1}{2}(pKa + pKe + \log C)$

c- La dilution progressive de la solution (S) permet de tracer la courbe d'évolution de pH en fonction de logC de la figure-1- .

Interpréter théoriquement l'allure de cette courbe.

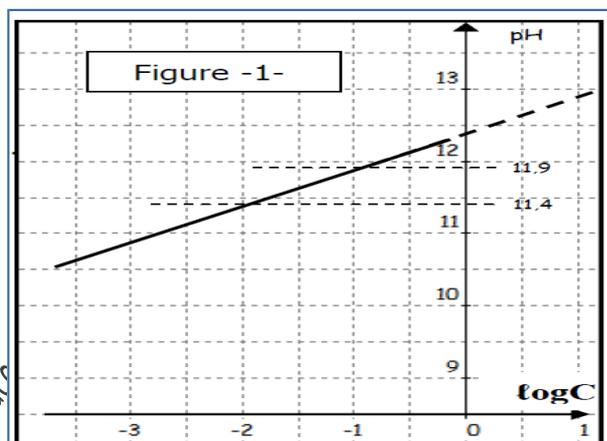
d- Dédire graphiquement la valeur du pKa

3°/ A un volume V₀=10cm³ de la solution (S), on ajoute un volume V_e d'eau pure, le pH varie de 0,5.

a- Préciser si cette variation est une augmentation ou une diminution.

b- Calculer le volume V_e d'eau ajouté.

c- Dédire l'effet de la dilution sur la valeur du taux d'avancement final τ_f. Justifier.



Exercice 7 :

On dispose de deux solutions de monobases de concentrations molaires inconnues :

La solution (S₁), de concentration molaire C₁, a un pH₁ = 11.

La solution (S₂), de concentration molaire C₂, a un pH₂ = 10,7.

Afin d'identifier ces deux solutions, on les dilue 10 fois. La solution (S₁') a un pH₁' = 10 et la solution (S₂') a un pH₂' = 10,2.

1°/a- Montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration initiale C est donnée par la relation $pH = 14 + \log C$ si la solution n'est pas très diluée .

b- En déduire la variation de pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monobase forte .

c- Quelle conclusion peut-on tirer en ce qui concerne les solutions (S₁) et (S₂) ?

2°/ La solution (S₂) est une solution d'ammoniac dont le pKa du couple (NH₄⁺/NH₃) est 9,2.

a- Ecrire l'équation de dissolution de l'ammoniac dans l'eau .

b- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution (S₂) autres que l'eau .

c- Exprimer la concentration C₂ de la solution (S₂) en fonction de pH₂ et pKa . Calculer la valeur de C₂ puis celle de C₂' .

d- Calculer les taux d'avancement finaux τ_f et τ_f' de l'ammoniac dans la solution (S₂) et (S₂') . Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'ionisation d'une base faible ?

Exercice 8 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est Ke=10⁻¹⁴.

On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

En dissolvant chacun des trois acides A₁H, A₂H et A₃H dans l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions aqueuses acides (S₁), (S₂) et (S₃) de même concentration C. L'un des acides est fort, alors que les deux autres sont faibles.

La mesure des pH des trois solutions fournit le tableau suivant :

Solutions	S ₁	S ₂	S ₃

pH	2,55	1,3	3,05
----	------	-----	------

1°/ Classer les acides A₁H, A₂H et A₃H par ordre de force croissant. En déduire l'acide fort.

2°/ Rappeler l'expression du pH d'un acide fort. Déterminer alors la valeur de C.

3°/a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de tout acide faible AH avec l'eau. On désigne par γ l'avancement volumique de la réaction.

b- Montrer que la constante d'acidité K_a de tout acide faible AH peut s'écrire sous la forme :

$$K_a = \frac{10^{-pH} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f} \quad \text{ou } \tau_f \text{ désigne le taux d'avancement volumique final de la réaction}$$

c- Montrer, tout en justifiant les approximations utilisées, que pour un acide faible : $pK_a = 2pH + \log C$

4°/ Comparer les pK_a des deux acides faibles et déduire celui qui est le plus fort.

5°/ On réalise la dilution au 1/10 de chacune des solutions précédentes. On obtient des nouvelles solutions (S'₁), (S'₂) et (S'₃)

a- Calculer le nouveau pH de chaque solution.

b- Comparer le τ_f de l'acide A₂H avant et après la dilution. Conclure.

Exercice 9 :

Un élève désire montrer expérimentalement que le couple acide méthanoïque/ion méthanoate HCOOH/HCOO⁻ met en jeu un acide faible et une base faible dans l'eau et déterminer expérimentalement le pK_a de ce couple. Pour cela il procède de deux façons :

1°/ Dans une première expérience, l'élève mesure le pH d'une solution aqueuse (S₁) d'acide méthanoïque de concentration molaire C₁ = 4.10⁻² mol.L⁻¹ ; Il trouve pH = 2,6

a- Montrer que l'acide méthanoïque est faible.

b- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique.

c- Montrer que le taux d'avancement final de la réaction a pour expression $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$ et calculer sa valeur.

d- Peut-on dans ces conditions écrire le pH de la solution sous la forme : $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$? Justifier.

e- Déterminer alors le pK_a du couple HCOOH/HCOO⁻.

2°/ Dans une deuxième expérience, l'élève mesure le pH d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium (Na⁺, HCOO⁻) de concentration C₂ = 4.10⁻² mol.L⁻¹. Il trouve le pH = 8,2.

a- Montrer que l'ion méthanoate est une base faible.

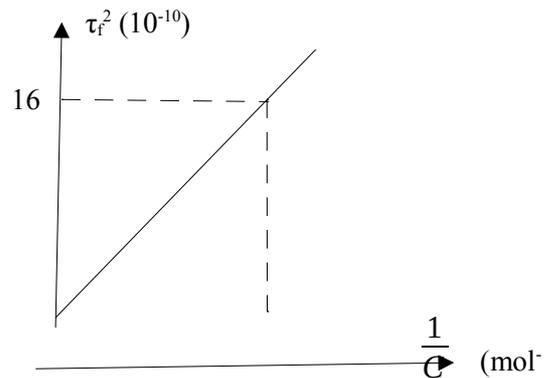
b- Ecrire l'équation de réaction de cet ion avec l'eau.

c- Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

d- L'élève étudie ensuite l'influence de la dilution sur le taux d'avancement final de la réaction de l'ion méthanoate

avec l'eau. Il trace alors la courbe $\tau_f^2 = f\left(\frac{1}{C}\right)$ ci-contre :

* Sachant que $\tau_f \leq 0,05$ montrer que : $\tau_f^2 = \frac{k_e}{k_a \cdot C}$



¹.L)

* Déduire la valeur du pK_a.

25