

Série de révision n°2 - acides - bases

Exercice n°1 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On considère une solution aqueuse d'un acide faible AH de volume V_a , de concentration C_a et de pH donné.

- 1) a- Dresser le tableau descriptif d'évolution de la réaction qui accompagne la dissolution de l'acide AH dans l'eau.
b- En négligeant les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, établir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction précédente en fonction du pH et de C_a . Préciser les approximations adoptées.
- 2) Maintenant, on utilise deux solutions aqueuses des acides HCOOH (acide méthanoïque) et CH₃COOH (acide éthanoïque), de même concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH respectifs, $\text{pH}_1 = 2,4$ et $\text{pH}_2 = 2,9$.
a- Justifier que les acides HCOOH et CH₃COOH sont faibles.
b- Comparer les forces des acides HCOOH et CH₃COOH. Justifier la réponse.
- 3) On dose séparément un même volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de chacune des solutions aqueuses des acides HCOOH et CH₃COOH par une même solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration C_b . Le suivi pH-métrique des deux dosages a permis de tracer les courbes de la figure 2; où V_b représente le volume ajouté de la solution (S_b).

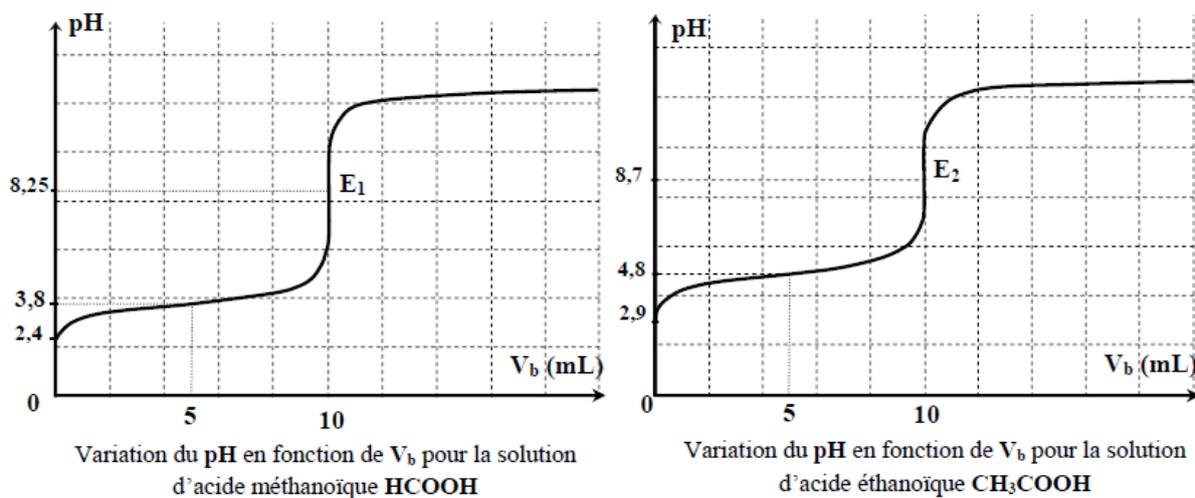


figure 2

E_1 et E_2 désignent les points d'équivalence.

- a- Déterminer C_b .
- b- Préciser les valeurs de $\text{p}K_{a1}$ du couple HCOOH/HCOO⁻ et de $\text{p}K_{a2}$ du couple CH₃COOH /CH₃COO⁻.
- c- Vérifier que les valeurs de $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ trouvées confirment la réponse à la question 2) b-.

Exercice n°2 :

Données :

- * Toutes les expériences sont faites à la même température supposée constante et égale à 25°C, température à laquelle $\text{p}K_e = 14$.
- * On néglige dans tout ce qui suit les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.
- * Une monobase B est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si le taux d'avancement final τ_f de sa réaction avec l'eau est inférieur ou égal à $5 \cdot 10^{-2}$.

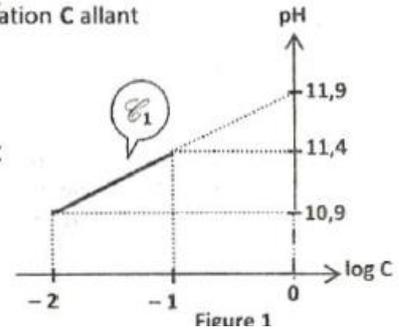
Partie I

Pour préparer trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout respectivement trois monobases B_1 , B_2 et B_3 dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre.

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	11,4	11,1	13,0

- Montrer que B_1 et B_2 sont deux bases faibles alors que B_3 est une base forte.
- La mesure du pH au cours de la dilution de (S_1) pour des valeurs de la concentration C allant de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe \mathcal{C}_1 de la figure 1.

- En utilisant l'expression de τ_1 , que l'on établira, vérifier que la base B_1 est faiblement ionisée dans l'eau.
- En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie pH à $\log C$ et montrer qu'elle s'écrit sous la forme $\text{pH} = b + a \log C$. Identifier a et b .
- Calculer la valeur de $\text{p}K_{a1}$ du couple $B_1\text{H}^+/B_1$.

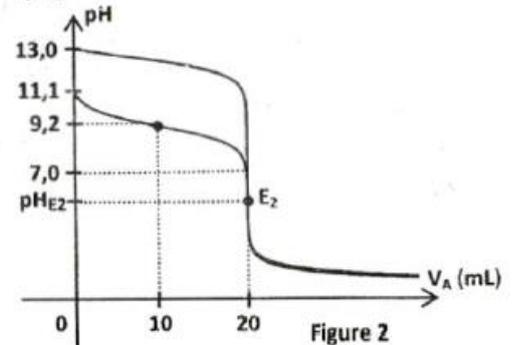


Partie II

A un même volume $V_{B2} = 10 \text{ mL}$ de (S_2) et $V_{B3} = 10 \text{ mL}$ de (S_3), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO_3 (acide fort) de concentration molaire C_A . La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume V_A de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas, la courbe $\text{pH} = f(V_A)$.

Les courbes \mathcal{C}_2 et \mathcal{C}_3 obtenues sont représentées sur la figure 2.

- Identifier la courbe \mathcal{C}_3 qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S_3) et la solution d'acide nitrique.
 - Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_A .
- En exploitant la courbe \mathcal{C}_2 , déterminer la valeur de $\text{p}K_{a2}$ du couple $B_2\text{H}^+/B_2$ et vérifier que B_2 est une base plus faible que B_1 .
 - Ecrire l'équation de la réaction entre B_2 et l'acide nitrique. Montrer que cette réaction est pratiquement totale.



- Montrer, sans faire de calcul, que la solution obtenue à l'équivalence au point E_2 est acide.
 - Calculer pH_{E2} du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} - \log C) ; \text{ où } C \text{ est la concentration de l'acide } B_2\text{H}^+ \text{ à l'équivalence.}$$

Exercice n°3 :

On considère, à la température de 25°C , deux solutions basiques S_1 et S_2 de même concentration C_B . S_1 est une solution aqueuse d'une monobase B_1 et S_2 une solution aqueuse d'une monobase B_2 .

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

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	12,0	11,5	7,0	2,7

1-a- Comparer les forces des deux bases B_1 et B_2 .

- Déterminer la concentration molaire C_A de la solution d'acide chlorhydrique.
- Déterminer la concentration molaire C_B des deux solutions basiques.

2-a- Sachant que l'une des deux bases est forte, identifier cette base par deux méthodes différentes.

- Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple associé à la base faible.
- Identifier la base faible parmi celles proposées dans le tableau suivant :

Couple acide - base	$C_5H_5NH^+/C_5H_5N$	NH_4^+/NH_3	$C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$
$\text{p}K_a$	5,4	9,2	10,8

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

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

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 . On donne $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

Exercice n°4 :

On considère les acides A_1H , A_2H et A_3H dont les solutions aqueuses sont respectivement S_1 , S_2 et S_3 . On dose, séparément, un volume $V_A = 20 \text{ mL}$, de chacune des solutions S_1 , S_2 et S_3 , avec la même solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B .

Le volume de la base ajoutée à l'équivalence est noté V_{BE} . Les données et les résultats des mesures effectuées sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3
Concentration molaire	C_1	$C_2 = 2C_3$	C_3
pH initial	3,4	2,0	2,0
V_{BE} en mL	10	20	10

1- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'un acide AH avec l'hydroxyde de sodium.

2-a- Trouver une relation entre les concentrations C_1 et C_3 d'une part et les concentrations C_1 et C_2 d'autre part.

b- Déduire que A_3H est l'acide le plus fort.

3- On procède à la dilution au dixième des solutions S_1 , S_2 et S_3 de façon à obtenir respectivement les solutions S_1' , S_2' et S_3' . Les résultats de la mesure du pH des solutions obtenues sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_1'	S_2'	S_3'
pH'	3,9	2,5	3,0

a- Décrire le protocole expérimental permettant de réaliser la dilution au dixième d'un prélèvement de 10 mL de la solution mère.

b- Calculer la variation du pH d'une solution d'un acide fort dilué au dixième.

c- Justifier que les acides A_1H et A_2H sont des acides faibles.

d- Calculer les valeurs des concentrations molaires C_3 et C_B . En déduire celles de C_1 et C_2 .

4- Calculer les valeurs des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} relatives aux acides A_1H et A_2H , sachant que pour les solutions d'acides faibles étudiés, on a : $\text{p}K_a = 2 \text{pH} + \log C$.

En déduire lequel des deux acides A_1H et A_2H est le plus fort.

Toutes les expériences sont réalisées à une température de 25°C .

Exercice n°5 :

La température des solutions aqueuses est supposée constante et égale à 25°C , pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On considère une solution aqueuse (S_1) d'une monobase B_1 de concentration

$C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 11,1$.

1) a- Déterminer le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation de la base B_1 dans l'eau. En déduire si cette base est faible ou forte.

b- Montrer que pour le couple B_1H^+/B_1 , le $\text{p}K_a = 9,2$.

2) On réalise le dosage d'un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_1). Puis, on fait le dosage d'un volume $V'_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'une monobase B_2 de concentration C_2 .

Pour chacun des dosages, on utilise une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration C_A . Sur la figure 1 sont portées les deux courbes (1) et (2) des dosages réalisés.

a- Attribuer à chaque courbe de dosage la base correspondante. Justifier.

b- Montrer que $C_2 = C_1$.

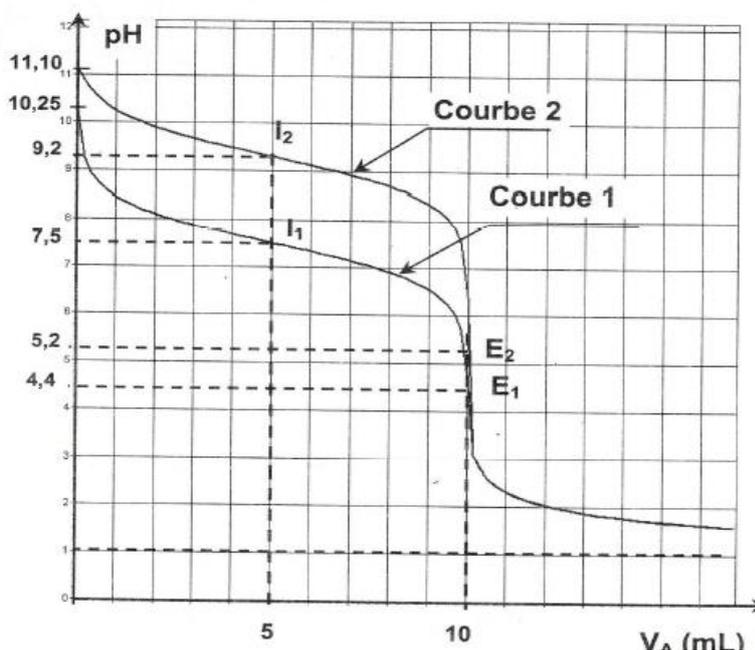
3) On s'intéresse au dosage de la solution aqueuse de B_1 .

a- Ecrire l'équation de la réaction de dosage de B_1 et vérifier que cette réaction est pratiquement totale.

b- Préciser, en le justifiant, si le mélange obtenu à l'équivalence est à caractère acide, basique ou neutre.

4) Comparer, à l'aide de deux méthodes différentes, les forces des deux bases B_1 et B_2 .

Figure 1



Exercice n°6 :

Toutes les solutions sont prises à 25°C température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. Dans ce qui suit, on néglige les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau pure devant ceux présents dans une solution acide.

Dans l'eau distillée, on dissout séparément deux acides, l'un A_1H (inconnu) et l'autre CH_3CO_2H (acide éthanóïque); on obtient deux solutions aqueuses respectivement S_1 et S_2 de même concentration C et de pH : $pH(S_1) = 2,0$ et $pH(S_2) = 3,4$.

1) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique, noté y , relatif à la réaction d'un acide AH avec l'eau.

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

2) Dans une fiole jaugée de capacité 100 mL, contenant un volume $V_1 = 20$ mL de la solution S_1 de l'acide A_1H , on ajoute un volume $V = 80$ mL d'eau distillée. Après homogénéisation de ce mélange, on obtient une solution S_1' de concentration C' .

a- Vérifier que $C' = \frac{C}{5}$.

b- Un pH-mètre, qui a permis de mesurer le pH avant et après la dilution, a donné respectivement les valeurs de $pH(S_1)$ et de $pH(S_1')$ tel que $pH(S_1') = pH(S_1) + \log 5$. Montrer que le taux d'avancement final avant dilution τ_{F1} et après dilution τ'_{F1} reste le même.

c- Dédire que l'acide A_1H est un acide fort.

d- Vérifier que $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) a- Calculer le taux d'avancement final τ_F qui accompagne la dissolution de l'acide éthanóïque dans l'eau.

b- En déduire que cet acide est faiblement ionisé dans l'eau ($[CH_3CO_2^-] < 5 \cdot 10^{-2} [CH_3CO_2H]$).

4) a- Montrer que le pH de la solution S_2 s'écrit : $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$ avec K_a la constante d'acidité de l'acide correspondant.

b- Dédire la valeur de pK_a .

Exercice n°7 :

Toutes les expériences sont réalisées à la température 25°C. La mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH de volume $V = 0,1$ L et de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donne 3,13 ; celle du pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH de même volume V et de même concentration C que la première donne 3,4.

1. Montrer que l'acide benzoïque et l'acide éthanoïque sont des acides faibles.
2. a) Ecrire l'équation de la réaction de chacun de ces acides avec l'eau.
b) Donner les couples acide-base mis en jeu dans chaque réaction.
3. a) Calculer pour chaque réaction, l'avancement maximal x_m et l'avancement final x_f .
b) Montrer que la constante d'acidité K_a s'exprime en fonction de la concentration C et du taux d'avancement final τ_f par $K_a = \frac{C \tau_f^2}{1 - \tau_f}$ et calculer les pK_a des couples acide-base mis en jeu respectivement par l'acide benzoïque et l'acide éthanoïque.
c) Comparer les forces des acides C_6H_5COOH et CH_3COOH et montrer que le résultat trouvé est prévisible.

Exercice n°8 :

Toutes les mesures sont réalisées à 25 °C, température pour laquelle $pK_e = 14$.

On dispose d'une solution aqueuse (S_A) d'un monoacide faible AH de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $pH = 3,4$.

- 1- a- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide AH avec l'eau.
b- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de cette réaction en fonction de pH de la solution (S_A) et de sa concentration C_A . Calculer la valeur de τ_f .
c- Justifier que AH est un acide faible.
- 2- a- Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple AH / A^- .
b- Le couple AH / A^- a un $pK_a = 4,8$. Comparer $[AH]_{\text{éq}}$ et $[A^-]_{\text{éq}}$. En déduire que l'acide AH est faiblement dissocié dans la solution (S_A) ($5 \cdot 10^{-2} \cdot [AH]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$).
c- Montrer que le pH de la solution (S_A) s'écrit : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$.
- 3- On dose un volume $V_A = 20$ mL de la solution (S_A) par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
a- Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage.
b- Préciser, en le justifiant, si le mélange obtenu à l'équivalence est à caractère acide, basique ou neutre.
- 4- a- Déterminer le volume V_{BE} de la solution (S_B), versé à l'équivalence, du dosage acido-basique.
b- Donner, sans faire de calcul, la valeur du pH du mélange lorsque le volume de (S_B) versé est $V_B = 5$ mL. Justifier.

Exercice n°9 :

A partir des acides notés A_1H , A_2H et A_3H , on prépare à 25 °C les solutions (S_1), (S_2) et (S_3), de concentrations molaires respectives 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 aqueuse de soude de concentration molaire C_B , on dose le même volume $V_A = 10$ mL de chacune des solutions (S_1), (S_2) et (S_3). Les volumes de solution de soude ajoutés à l'équivalence sont égaux respectivement à 2 mL, 10 mL et 2 mL.
a) Montrer que les solutions (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 , l'acide le plus 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 mesure 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) Calculer les valeurs des concentrations des deux autres solutions d'acides utilisées avant la dilution.
b) Montrer que A_1H est l'acide le plus faible.

Exercice n°10 :

A $25^\circ C$, la mesure du **pH** de chacune de trois solutions aqueuses d'acides, de même concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, donne les valeurs consignées dans le tableau suivant :

Acide	Solution aqueuse	pH
A_1H	(S_1)	2,55
A_2H	(S_2)	1,30
A_3H	(S_3)	3,05

1. Montrer que l'un des trois acides est fort tandis que les deux autres sont faibles.
2. a) Montrer que la constante d'acidité K_a de tout acide faible AH peut s'écrire sous la forme :

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}, \text{ où } \tau_f \text{ désigne l'avancement volumique final de la réaction de dissociation de l'acide faible } AH \text{ dans l'eau.}$$

- b) Montrer, tout en justifiant les approximations utilisées, que pour un acide faible :

$$\text{p}K_a = 2 \text{ pH} + \log C.$$

On donne : le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

3. Comparer les $\text{p}K_a$ des deux acides faibles et en déduire celui qui est le plus fort.
4. Le dosage d'un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de l'acide le plus faible par une solution aqueuse de soude, de concentration molaire C_B , nécessite l'ajout d'un volume $V_{BE} = 5 \text{ mL}$ de solution basique pour atteindre l'équivalence.
 - a) Déterminer la concentration molaire C_B de la solution de soude utilisée.
 - b) La mesure du **pH** de la solution (S) obtenue lorsqu'on a ajouté un volume $V_B = 2,5 \text{ mL}$ de solution aqueuse de soude, donne la valeur **4,8**.
Donner en le justifiant, le nom de la solution (S) et rappeler l'énoncé de sa propriété caractéristique.

Exercice n°11 :

Toutes les solutions considérées dans l'exercice sont prises à $25^\circ C$, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

On prélève séparément un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de deux solutions aqueuses (S_1) d'une base (B_1) et (S_2) d'une base (B_2), de même **pH** = 11,1 et on complète dans chaque cas avec de l'eau distillée jusqu'à 100 mL. On obtient deux nouvelles solutions (S'_1) et (S'_2) de **pH** respectifs 9,8 et 10,4.

1. Donner le nom de l'opération réalisée pour passer de (S_1) et (S_2) à (S'_1) et (S'_2) et préciser la verrerie qu'on doit utiliser pour réaliser le travail avec précision.
2. a) Calculer le nombre n_0 de moles d'ions hydroxyde contenus dans le volume V_0 prélevé.
b) Calculer les nombres n_1 et n_2 de moles d'ions OH^- contenus dans les solutions (S'_1) et (S'_2) et les comparer à n_0 .
c) En déduire que la base (B_1) est forte tandis que (B_2) est faible.
3. Sachant que la base (B_2) est l'ammoniac NH_3 et que la concentration de (S_2) est $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:
 - a) écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau,
 - b) – montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau est :

$$\tau_f = \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{C_2},$$
 – vérifier par le calcul de τ_f que la base (B_2) est faiblement ionisée dans l'eau.
c) – donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple dont l'ammoniac est la forme basique,
– établir la relation $[H_3O^+]_{S_2} = K_a \tau_f$,
– en déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acide-base dont l'ammoniac est la forme basique.
4. a) Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'ammoniac avec l'eau pour la solution (S'_2).
b) En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'ammoniac.