

Exercice

On considère une solution aqueuse diluée d'acide faible (AH) de concentration molaire C.

1- On désigne par y l'avancement volumique de la réaction de cet acide avec l'eau.

a- Écrire l'équation de réaction de cet acide avec l'eau, dresser le tableau d'avancement en y.

b- négligeant les ions (H_3O^+) provenant de l'ionisation de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de (AH), montrer que le taux d'avancement final de réaction est : $\tau_F = 10^{-pH}/C$.

c- Montrer que la constante d'acidité du couple (AH / A⁻) s'exprime par : $K_a = \tau_F^2 C / (1 - \tau_F)$

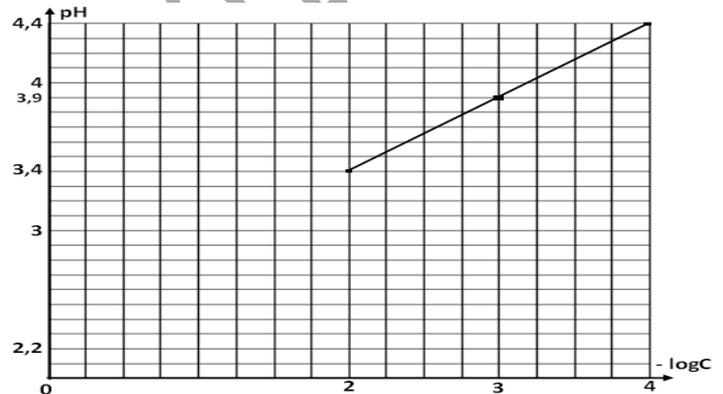
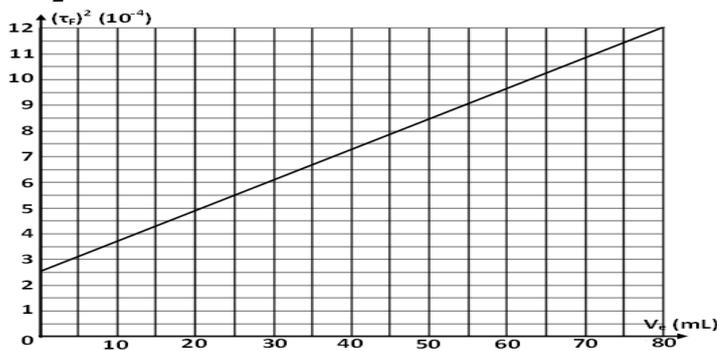
d- Déduire en précisant l'approximation que le pH de solution s'écrit : $pH = 0.5 (pK_a - \log C)$

2- Pour différentes valeurs de concentration C (en mol.L⁻¹) de la solution de (AH) on mesure le pH correspondant puis on trace la courbe pH = f(- log C) on obtient le graphe ci-contre.

a- Établir à partir du graphe la relation numérique entre pH et (- log C).

b- Déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple (AH / A⁻).

c- Calculer le taux d'avancement final τ_F de la réaction de cet acide avec l'eau dans le cas de la solution de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et dans le cas de la solution de concentration $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Conclure ?



Exercice

On dispose de deux solutions aqueuses de deux bases B₁ et B₂ de même concentration molaire C = 0,1 mol.L⁻¹ et de pH respectifs pH₁ = 13 et pH₂ = 11,1.

1- Établir l'expression du taux d'avancement final τ_f d'une base B.

2- Montrer que B₁ est une base forte et que B₂ est une base faiblement ionisée.

3- a- Montrer que la constante d'acidité K_a du couple B₂H⁺/B₂ s'écrit sous forme $K_a = K_e / c\tau_f^2$

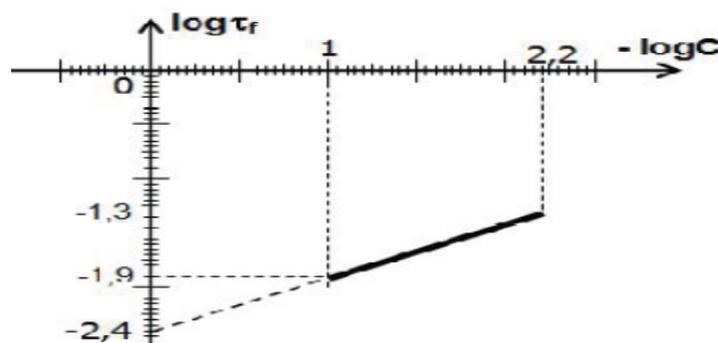
b- Déduire l'expression du pH de B₂ en fonction de C, pK_e et pK_a.

4- On prépare différentes solutions de base B₂ dont les concentrations molaires sont inférieures à 0,1 mol.L⁻¹ et supérieures à 6,3.10⁻³ 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 1.

a- Justifier l'allure de la courbe.

b- En exploitant la courbe : * Déterminer le pK_a du couple B₂H⁺/B₂

* Montrer que la dilution favorise l'ionisation d'une base faible.



Exercice

On considère une solution (S_1) d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, de concentration initiale $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = \text{pH}_1$. Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau dans (S_1) est $\tau_{f1} = 9 \cdot 10^{-3}$ et le $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = \text{p}K_{a1}$.

1-a- Montrer que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide faible. Ecrire l'équation de sa réaction chimique avec l'eau.

b- Etablir en fonction de τ_{f1} et de C_1 , l'expression de pH_1 et celle de $\text{p}K_{a1}$, en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.

c- Calculer pH_1 et vérifier que $\text{p}K_{a1} = 4,75$.

2- A partir d'un volume V_1 de (S_1), on réalise une dilution, par l'ajout d'un volume V_e d'eau pure de façon que l'acide éthanóïque reste faiblement dissocié. La solution (S) obtenue est de concentration C et de volume V .

a- Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau dans (S) s'écrit : $\tau_f = \tau_{f1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}$.

b- Sachant que le pH de la solution (S) est donné par l'expression: $\text{pH}_S = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \cdot \log\left(\frac{C_1}{C}\right)$,

calculer pH_S et τ_f quand le volume d'eau ajoutée est $V_e = 3V_1$.

c- Préciser l'effet de cette dilution sur :

c₁- la constante d'acidité K_a , du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$;

c₂- le pH de la solution.

3- On dispose d'une solution aqueuse (S_2), d'acide méthanoïque HCO_2H faiblement dissocié dans l'eau, d concentration molaire initiale $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et ayant un $\text{pH}_{S_2} = \text{pH}_2 = 2,37$.

a- Vérifier que le $\text{p}K_{a2}$ du couple $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$ est égal à 3,75.

b- Comparer les forces de l'acide éthanóïque et de l'acide méthanoïque.

Exercice

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 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (acide éthanóïque); on obtient deux solutions aqueuses respectivement S_1 et S_2 de même concentration C et de pH : $\text{pH}(S_1) = 2,0$ et $\text{pH}(S_2) = 3,4$.

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 : $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$.

2) Dans une fiole jaugée de capacité 100 mL, contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution S_1 de l'acide A_1H , on ajoute un volume $V = 80 \text{ mL}$ 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 $\text{pH}(S_1)$ et de $\text{pH}(S_1')$ tel que $\text{pH}(S_1') = \text{pH}(S_1) + \log 5$. Montrer que le taux d'avancement final avant dilution τ_{f1} et après dilution τ'_{f1} reste le même.

c- Déduire 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 ($[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] < 5 \cdot 10^{-2} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$).

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

b- Déduire la valeur de $\text{p}K_a$.

Exercice

On dispose de trois flacons (a), (b) et (c) contenant chacun une solution aqueuse d'acide de même concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Flacon	Solution de	$\text{p}K_a$	Valeurs proposées pour le pH		
(a)	NH_4Cl	9,2	10,6	5,6	2
(b)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,2	7	8,2	3,1
(c)	CH_3COOH	4,8	2	3,4	7

1) a) Classer ces acides selon leur force croissante. Justifier votre réponse.

- b) Donner la formule de la base conjuguée de chaque acide.
 c) À l'aide du tableau et sans calcul, indiquer, en le justifiant, le **pH** de chaque solution.
- 2) a) Montrer, en précisant les approximations utilisées, que le **pH** d'une solution d'un monoacide faible **AH** de molarité **C**, avec ($10^{-6} \text{ M} \leq C \leq 10^{-1} \text{ M}$), a pour expression :
- $$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C).$$

On suppose que l'acide est faiblement ionisé.

- b) Montrer que le taux d'avancement final τ_F de la réaction d'un acide avec l'eau s'écrit
- $$\tau_F = \sqrt{\frac{K_a}{C}}.$$
- c) Calculer τ_F pour chacun de ces acides et montrer que le classement précédent dans 1) a) est vérifié.
- 3) On prélève 6 cm^3 de la solution contenue dans le flacon (a) et on lui ajoute 24 cm^3 d'eau pure. Le **pH** de la solution obtenue a pour valeur **5,95**.
- a) Comparer le nombre de moles des ions H_3O^+ avant et après l'addition de l'eau.
 b) En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'acide.

Exercice

On se propose d'étudier l'effet de la dilution sur le **pH** d'une solution aqueuse de base faible.

On prépare un volume $V_0 = 200 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse (S_0) d'éthanoate de sodium (CH_3COONa) de concentration molaire initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en dissolvant une masse **m** de ce sel, supposé pur et sec, dans l'eau pure. Le **pH** de la solution obtenue est **pH₀ = 8,9**.

- 1) Calculer **m**.
 2) Écrire l'équation de la réaction qui accompagne la dissolution et qui justifie le **pH** mesuré. On rappelle que l'éthanoate de sodium se dissocie totalement dans l'eau.
 3) a) Dresser le tableau descriptif d'évolution correspondant à la réaction de la base faible avec l'eau.
 b) Déterminer pour la solution (S_0) l'expression du taux d'avancement final τ_F de la réaction en fonction de **pH₀**, **pK_e** et **C₀**. Calculer τ_F .
 c) Montrer, en justifiant les approximations utilisées, que la constante d'acidité du couple

$$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ a pour expression : } K_a = \frac{10^{-\text{pH}}}{\tau_F}.$$

d) En déduire que : **pK_a = 2 pH₀ - pK_e - log C**.

- 4) On prélève un volume $V = 10 \text{ cm}^3$ de (S_0) et on y ajoute un volume V_e d'eau pure. Soit **C** la concentration de la solution (**S**) diluée obtenue.

- a) Établir la relation entre **C**, V_e , **C₀** et **V**.
 b) En admettant que τ_F reste faible même à la suite de la dilution, montrer que le **pH** de la solution diluée est donné par la relation : **pH = pH₀ - $\frac{1}{2} \log(1 + \frac{V_e}{V})$** .

- 5) Calculer le **pH** de la solution (**S**) pour $V_e = 90 \text{ cm}^3$ et en déduire l'effet de la dilution sur le **pH** de la solution.

On donne : **M(C) = 12 g.mol⁻¹** ; **M(O) = 16 g.mol⁻¹** ; **M(Na) = 23 g.mol⁻¹** et **M(H) = 1 g.mol⁻¹**.

Exercice

Toutes les solutions aqueuses sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau est **K_e = 10⁻¹⁴**. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions basiques (**S₁**) et (**S₂**), de même concentration molaire **C = 10⁻² mol.L⁻¹** :

- (**S₁**), solution d'hydroxyde de sodium **NaOH**,
- (**S₂**), solution d'ammoniac **NH₃**.

La mesure du **pH** de ces deux solutions est consignée dans le tableau suivant :

Solution	(S ₁)	(S ₂)
pH	12,0	10,6
[H₃O⁺] (mol.L⁻¹)		
[OH⁻] (mol.L⁻¹)		

- 1) a- Définir une base selon Brönsted.

- b- Reproduire et compléter le tableau ci-dessus.
- c- En déduire que l'hydroxyde de sodium est une base forte, alors que l'ammoniac est une base faible.
- 2) a- Ecrire l'équation modélisant la réaction qui a lieu entre l'ammoniac (NH_3) et l'eau.
b- Indiquer les couples acide-base mis en jeu au cours de cette réaction.
- c- On désigne par K_a la constante d'acidité du couple acide-base correspondant à la base NH_3 .
Exprimer K_a en fonction de K_e , C et $[\text{OH}^-]$. Trouver la valeur de $\text{p}K_a$.
- 3) On dilue modérément la solution (S_2) d'ammoniac. Dire, en le justifiant, si chacune des propositions ci-dessous est vraie ou fausse.
- **Proposition 1** : suite à la dilution de la solution (S_2), le $\text{p}K_a$ ne change pas.
 - **Proposition 2** : suite à la dilution de la solution (S_2), le pH augmente.

Exercice

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

En dissolvant chacun des trois acides $A_1\text{H}$, $A_2\text{H}$ et $A_3\text{H}$ dans l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions aqueuses acides (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire 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	3,2	1,6	2,9

- 1) Classer les acides $A_1\text{H}$, $A_2\text{H}$ et $A_3\text{H}$ par ordre de force croissante. En déduire que $A_2\text{H}$ est l'acide fort.
- 2) Rappeler l'expression du pH d'une solution d'un acide fort. Déterminer alors la valeur de C .
- 3) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de l'acide $A_1\text{H}$ avec l'eau.
On désigne par y l'avancement volumique de la réaction.
b- Calculer, le taux d'avancement final τ_f .

c- Montrer que la constante d'acidité K_{a1} du couple $A_1\text{H}/A_1^-$ est donnée par la relation :

$$K_{a1} = C \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)} \quad \text{Calculer sa valeur.}$$

Exercice

1- On prépare, à la température 25°C , une solution aqueuse (S) d'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, de concentration molaire $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 12,25$.

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 :

$$\tau_f = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)/C}$$

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

2-a- Exprimer la constante d'acidité K_a du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ en fonction de τ_f et C

b- Montrer, en précisant l'approximation utilisée que :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C)$$

c- La dilution progressive de solution (S) permet de tracer la courbe de pH en fonction de $\log C$. Interpréter théoriquement l'allure de courbe. Déduire graphiquement la valeur du $\text{p}K_a$

3- A un volume $V_0 = 10 \text{ cm}^3$ 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- Déduire l'effet de la dilution sur la valeur du taux d'avancement final τ_f . Justifier.

