

On donne : à 25°C. $K_a = 10^{-14}$

Exercice N°1

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

On considère deux solutions basiques (S_1) et (S_2), de même concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- (S_1), solution d'hydroxyde de sodium NaOH,
- (S_2), solution d' ammoniac NH_3 .

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

	Solution (S_1)	Solution (S_2)
pH	12	10,6
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L^{-1})
$[\text{OH}^-]$ (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.

On donne : à 25°C. $K_a = 10^{-14}$

Exercice N°2

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 1^{ère} 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 $K_a = \frac{C \cdot \tau_f^2}{1 - \tau_f}$ 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.

On donne : à 25°C. $K_a = 10^{-14}$

Exercice N°3

On considère deux solutions aqueuses : l'une (S_1) solution d'un acide A_1H de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH}_1 = 2,3$ et l'autre (S_2) est une solution d'un acide A_2H de même concentration $C_2 = C_1$ et de $\text{pH}_2 = 3,2$.

1) Etude de la solution (S_1) :

- Etablir l'expression du pH d'une solution d'un acide fort AH en indiquant l'approximation utilisée.
- Montrer alors que A_1H est un acide fort.
- Le volume de la solution (S_1) est $V_1 = 40 \text{ mL}$. On dilue cette solution 5 fois. Déterminer, en fonction de pH_1 , l'expression de pH'_1 de la solution (S'_1) obtenue. Calculer sa valeur.
- Déterminer la quantité de matière d'ions H_3O^+ contenue dans chacune des solutions (S_1) et (S'_1). Confirmer alors le résultat de la question (1/ b).

2) Etude de la solution (S_2) :

- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique relatif à la réaction de l'acide A_2H avec l'eau.
- Exprimer τ_f de cette réaction en fonction de C_2 et pH_2 en précisant l'approximation utilisée. Calculer sa valeur.
- Calculer la concentration de chacune des entités présentes dans (S_2) (autre que l'eau). En déduire la valeur de $\text{p}K_a$ du couple auquel appartient l'acide A_2H .

3) On prélève un volume V_2 de la solution (S_2) que l'on dilue 10 fois pour obtenir 100 mL d'une solution (S'_2) de $\text{pH}'_2 = 3,7$.

- Calculer τ'_f de l'acide A_2H avec l'eau dans la solution (S'_2).
- Quel est l'effet de cette dilution sur l'ionisation de l'acide A_2H ?

On donne : à 25°C, $K_e = 10^{-14}$

Exercice N°4

N.B : une monobase B est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si : $\tau_f \leq 5.10^{-2}$.

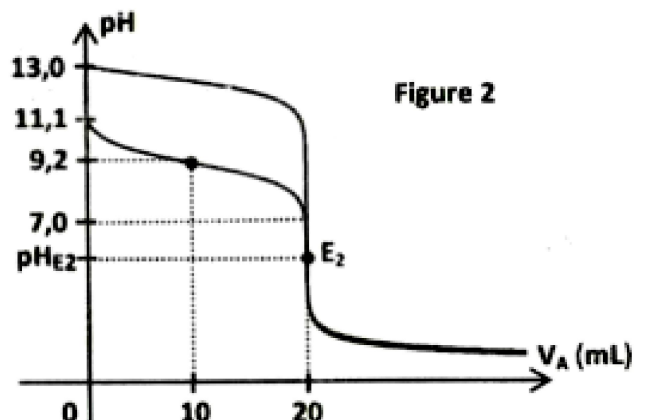
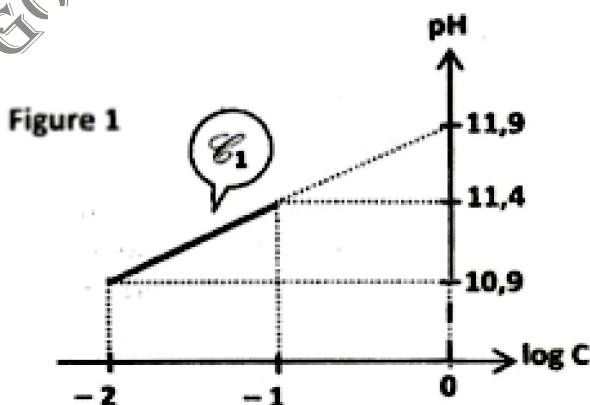
I°/ Pour préparer trois solutions aqueuses (S₁), (S₂) et (S₃) de même concentration molaires $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout respectivement trois monobases B₁, B₂ et B₃ dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre :

Solution	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
pH	11,4	11,1	13

- 1) Montrer que B₁ et B₂ sont deux bases faibles alors que B₃ est une base forte.
- 2) La mesure du pH au cours de la dilution de (S₁) 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 (C₁) de la figure 1.
 - a- En utilisant l'expression de τ_f , que l'on établira, vérifier que la base B₁ est faiblement ionisée dans l'eau.
 - b- 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.
 - c- Calculer la valeur de pK_{a1} du couple B₁H⁺/B₁.

II°/ A un même volume $V_{B2} = 10 \text{ mL}$ de (S₂) et $V_{B3} = 10 \text{ mL}$ de (S₃), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO₃ (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 pH = f(V_A). Les courbes (C₂) et (C₃) obtenues sont représentées sur la figure 2.

- 1) a- Identifier la courbe (C₃) qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S₃) et la solution d'acide nitrique.
 - b- Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_A.
- 2) a- En exploitant la courbe (C₂), déterminer la valeur de pK_{a2} du couple B₂H⁺/B₂ et vérifier que B₂ est une base plus faible que B₁.
 - b- Ecrire l'équation de la réaction entre B₂ et l'acide nitrique. Montrer que cette réaction est pratiquement totale.
- 3) a- Montrer, sans faire de calcul, que la solution obtenue à l'équivalence au point E₂ est acide.
 - b- Calculer pH_{E2} du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} - \log C)$; où C est la concentration de l'acide B₂H⁺ à l'équivalence.



On donne : à 25°C. $K_w = 10^{-14}$

Exercice N°5

On prélève séparément un volume $V_0 = 5$ mL de deux solutions aqueuses (S_1) d'une base (B_1) et (S_2) d'une base (B_2), de même $\text{pH} = 11,1$ 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 $C_2 = 0,1$ mol.L⁻¹ :

a- écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau,

b-1/ montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans

l'eau est : $\tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_e}}{C_2}$

b-2/ vérifier par le calcul de τ_f que la base (B_2) est faiblement ionisée dans l'eau.

c-1/ donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple dont l'ammoniac est la forme basique,

c-2/ établir la relation : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{S_2} = K_a \cdot \tau_f$.

c-3/ 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.

On donne : à 25°C, $K_e = 10^{-14}$

Exercice N°6

En dissolvant chacun des trois acides A_1H , A_2H et A_3H 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_1H , A_2H et A_3H par ordre de force croissante. En déduire que A_2H 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_1H avec l'eau.

b- Calculer le taux d'avancement final τ_f .

c- Montrer que la constante d'acidité K_{a1} du couple A_1H/A_1^- est donnée par la

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

4) A un volume $V_A = 20$ mL de la solution (S_3) , on ajoute un volume $V_B = 10$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte) de concentration molaire $C_B = C$. Après agitation, la mesure du pH du mélange réactionnel donne $pH = 4,2$.

a- Déterminer, en le justifiant, la valeur de la constante d'acidité K_{a3} du couple A_3H/A_3^- .

b- Comparer K_{a1} à K_{a3} et en déduire de nouveau une classification des forces des acides A_1H et A_3H .

On donne : à 25°C, $K_a = 10^{-14}$

Exercice N°7

On dispose d'une solution aqueuse (S_A) d'un acide faible AH de concentration $C_A = 10^{-2}$ 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 τ_f 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).

(**N.B** : un acide AH est dit faiblement dissocié ssi $5 \cdot 10^{-2} \cdot [AH]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$).

c- Montrer que le pH de la solution (S_A) s'écrit : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_A)$.

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 $C_B = 2 \cdot 10^{-2}$ 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.

On donne : à 25°C. $K_a = 10^{-14}$

Exercice N°8

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)	1,3
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 :
$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}$$

b- Montrer, tout en justifiant les approximations utilisées, que pour un acide faible : $\text{p}K_a = 2\text{pH} + \log C$.
- 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.

On donne : à 25°C. $K_a = 10^{-14}$

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 utilisés avant la dilution.

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