

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

EXERCICE N°1:

L'acide méthanoïque HCOOH est un acide faible ayant un $pK_{a1}=3,8$, l'ammoniac NH_3 est une base faible ayant un $pK_{b2}=4,8$.

- 1- a- Ecrire la relation entre pK_a et pK_b d'un même couple acide base.
- b- Donner la formule de l'acide conjugué de la base NH_3 ainsi que la valeur de son pK_{a2} .
- c- En justifiant, comparer la force de ces deux acides.
- 2- On fait réagir l'acide méthanoïque avec l'ammoniac.
- a- Ecrire l'équation de cette réaction et déduire l'expression de sa constante d'équilibre K .
- b- Exprimer K en fonction de pK_{a1} et pK_{a2} puis la calculer.

EXERCICE N°2:

1. On donne suivant la représentation conventionnelle des couples acide- base, les couples mis en jeu au cours d'une réaction R_1 :

$C_1 : NH_4^+ / NH_3$; $C_2 : HNO_2 / NO_2^-$

- a- Ecrire l'équation bilan de la réaction R_1 qui se produit entre NH_4^+ , la forme acide du couple C_1 et la forme basique du couple C_2 .
- b- Ecrire l'équation de la réaction de la forme acide du couple C_1 avec l'eau. En déduire l'expression de la constante K_{a1} du couple C_1 .
- c- Donner l'expression de la constante d'acidité K_{a2} du couple C_2 .
- d- Exprimer la constante d'équilibre K de la réaction R_1 en fonction de pK_{a1} et pK_{a2} .
2. La constante d'équilibre K de la réaction R_1 est égale à $1,27 \cdot 10^{-6}$.
- a- Déterminer la valeur de pK_{a2} , sachant que $pK_{a1}=9,2$.
- b- Comparer les forces des formes basiques des couples C_1 et C_2 .

EXERCICE N°3:

En dissolvant chacune des deux acides HA_1 et HA_2 dans l'eau pure, on prépare respectivement deux solutions aqueuses acides (S_1) et (S_2) de concentrations initiales identiques $C_1=C_2$. On a oublié de coller une étiquette portant le nom de la solution sur chaque flacon. Seule l'un des acides correspond à un acide fort (le chlorure d'hydrogène HCl). On mesure le pH et on porte les résultats dans le tableau suivant

Solution	(S_1)	(S_2)
pH	3,55	2,3

- 1 -a- Classer les acides HA_1 et HA_2 par ordre de force croissant ; justifier.
- b- En déduire celui des deux acides qui correspond à HCl. Déterminer la valeur de la concentration de sa solution.
- 2-a- Compléter le tableau d'avancement donné pour la réaction de l'acide faible avec l'eau

Equation chimique de la réaction		$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
Etat du système	Avancement volumique	
Initial	0	C
Final	Y_f	

b-Le taux d'avancement volumique final de la réaction de l'acide faible avec l'eau est défini comme étant $\zeta_f = y_f / y_{\max} = y_f / C$

Etablir une relation entre la constante d'acidité K_a du couple HA/A^- et le taux d'avancement final ζ_f de la réaction

c- Quand on pourra faire les approximations suivantes :

- négliger les ions dus à l'ionisation propre de l'eau devant les ions provenant de l'acide,
- $[A^-] \ll [HA]$, soit $[HA] = C$ pour un acide faiblement dissociée en solution aqueuse diluée. Montrer que le pK_a d'une solution d'acide faible est liée à son pH, à sa concentration initiale C par la relation

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

d- Calculer le pKa de l'acide faible étudié.

EXERCICE N°4:

1-) On considère une solution d'acide hypochloreux HClO de pH=4.75 et de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- a) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau.
- b) Dresser le tableau d'évolution du système.
- c) Calculer le taux d'avancement final de la réaction. Conclure

2-) L'acide éthanoïque est un acide faible dont la valeur de $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- a) Donner le couple acide- base correspondant à cet acide.
- b) Le pKb du couple acide hypochloreux/ ion hypochlorite est pKb=6,5.

Comparer les forces des deux acides : acide hypochloreux et acide éthanoïque

EXERCICE N°5:

I- On dispose d'une solution S_A aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5-COOH , de concentration initiale $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction chimique entre l'acide benzoïque et l'eau.
2. Quels sont les couples acide/base mis en jeu.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique y.
4. Exprimer les concentrations des espèces chimiques présentes à l'équilibre en fonction de la concentration C_A et y_{eq} . On négligera l'autoprotolyse de l'eau.
5. Sachant que la constante l'acidité du couple $C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$ est $K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$, Calculer y_{eq} .
6. En déduire la valeur du pH de cette solution.

II- On dispose d'une solution S_B obtenue par dissolution de 7,2 g de benzoate de sodium de formule $(C_6H_5-COO^- + Na^+)$ dans de l'eau pour obtenir une solution de volume $V = 250 \text{ mL}$. L'ion benzoate est une base susceptible de réagir avec l'eau.

1. Déterminer la valeur de la concentration initiale C_B de la solution S_B .
2. Ecrire l'équation de cette réaction de l'ion benzoate avec l'eau.
3. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
4. Dresser un tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique y.
5. Etablir l'expression du pH de la solution SB en fonction de C_B , pKe et K_B ($C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$). On négligera l'autoprotolyse de l'eau.

III- On réalise maintenant un mélange M formé d'un volume $v_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution S_A avec un volume $v_2 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_B .

1. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit dans le mélange M.
2. Dresser un tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement y.
3. Déterminer la valeur du rapport $r = [C_6H_5COO^-] / [C_6H_5COOH]$
4. En déduire la valeur du pH du mélange M.

On donne Masse molaire $M(C_6H_5-COONa) = 144 \text{ g.mol}^{-1}$. Le produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$. A $25^\circ C$.

EXERCICE N°6:

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 $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les pH de ces solutions ont pour valeurs respectives $pH_1 = 3,55$; $pH_2 = 4$ et $pH_3 = 2,3$.

- 1- En déterminant les concentrations des ions H_3O^+ dans (S_1) ; (S_2) et (S_3) montrer que l'un de ces trois acides est fort.
- 2- Classer par ordre de forces croissant les deux acides faibles. Justifier sans faire de calcul.
- 3- Calculer le taux d'avancement final de ces deux acides faibles, vérifier leur classement établi précédemment.
- 4- Etablir l'expression du pH en fonction de la concentration C de l'acide fort,
- 5- Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de chaque acide.
- 6- Sachant que le pH d'un acide faible est $pH = 1/2(pK_a - \log C)$, calculer le pka du couple (A_2H/A_2^-) .
- 7- Déterminer la valeur de pH de chaque solution si on les diluées 10 fois

EXERCICE N°7:

1- Une solution S_1 d'acide nitrique HNO_3 de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $pH = 1,3$

- a- Dresser un tableau descriptif pour l'évolution de cette réaction.
 - b- Calculer le taux d'avancement.
 - c- Cet acide est-il faible ou fort ?
 - d- Etablir l'expression de pH en fonction de C_1 .
- 2- Une solution S_2 d'acide carboxylique RCOOH de concentration $C_2=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ a $\text{pH}=3.15$
- a- Dresser un tableau descriptif pour l'évolution de cette réaction.
 - b- Calculer le taux d'avancement.
 - c- Cet acide est-il faible ou fort ?
 - d- Montrer que le pH de cette solution est $\text{pH}= 1/2(\text{pka}-\log C_2)$. Déduire la valeur de pka_2 .
 - e- Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans cette solution.
 - f- On prélève de S_2 un volume $v_0=20\text{ml}$ et on lui ajoute un volume v d'eau distillée. Le pH de cette solution S_2 obtenue est égale à 3.3. Déterminer la nouvelle concentration C_2 et le volume v .

EXERCICE N°8:

On dispose d'une solution aqueuse S_1 d'une base B de concentration $C_1=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ son pH est égal à 11,1.

- 1) Montrer que B est une base faible ?
- 2) A partir d'un volume V_1 de S_1 que l'on calculera, on obtient un volume $V_2 =100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_2 de concentration $C_2 = 2,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; son pH est égal à 10,8.
Déterminer pour la solution S_1 puis pour la solution S_2 le taux d'avancement de chaque réaction d'ionisation de chaque acide dans l'eau.

Conclure quant à l'effet de la dilution sur la réaction d'une base faible avec l'eau.

- 3) Une solution aqueuse S d'éthanoate de Sodium (CH_3COONa) prise à 25°C .

La solution S est obtenue en dissolvant une quantité d'éthanoate de Sodium (CH_3COONa) qu'on notera (A Na) dans de l'eau distillée. On obtient une solution basique diluée de concentration $C=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans cette solution une très faible quantité de la forme basique A^- s'est transformée en AH selon l'équation de la réaction $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$

- a- Montrer que le pH de la solution a pour expression $\text{pH} = 7 + 1/2 \text{ pK}_a + 1/2 \log C$

On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de A^-

Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est 4,8.

- b- Peut-on comparer, en solution aqueuse, la force relative des bases CH_3COO^- et B.

EXERCICE N°9:

On considère quatre solutions acides, de même concentration $C=10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les pH de ces solutions, mesurés à 25°C sont indiqués dans le tableau suivant:

solution d'acide	A_1H	A_2H	A_3H	A_4H
pH	3,4	2	5,6	2,9

- 1°) a/Qu'appelle-t-on acide fort ? Qu'appelle-t-on acide faible?

b/en utilisant le tableau ci-dessus, préciser le (s)acide(s) faible(s)et le(s) acide(s) fort(s).

- 2°) a/Pour chaque acide faible, calculer le coefficient de dissociation de l'acide dans l'eau.

Classer ces acides, selon leur force.

- b/ Etablir une relation entre la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- et le coefficient de dissociation de l'acide dans l'eau.

- c/Calculer la constante d'acidité K_a de chaque acide faible.

Classer respectivement ces acides selon leurs K_a respectives.

3°) On dilue 10 fois la solution n°1 le pH est alors égal à 3,9.

Quelle est la nouvelle valeur du coefficient de dissociation de l'acide A_1H

Comparer au coefficient de dissociation de l'acide A_1H calculé dans la question 2.

4°) Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre chimique de couple A_1H/A_1^- .

EXERCICE N°10:

On donne le pK_a de couple NH_4^+/NH_3 est égale à 9.2. On prépare une solution aqueuse d'ammoniac de concentration C et dont le $pH=10.6$

1- Etablir l'expression de pH en fonction de pK_a , pK_e et C et déduire la valeur de C .

2- Déterminer le taux d'avancement de la réaction de dissociation de l'ammoniac dans l'eau et déduire la force de cette base.

3- Quel volume d'eau faut-il ajouter à 10 ml de la solution précédente pour que, le pH devient égale à 9.3.

4- Quelle masse d'ammoniac pur faut-il ajouter à un litre d'eau pour obtenir une solution de $pH = 11.1$ (on donne $M_H=1$, $M_N=14$ en $g.mol^{-1}$).

5- On prépare une solution S' d'une monobase B faible de $pK_a=10.4$ de même concentration que la solution d'ammoniac C . Le pH de la solution S' est-il supérieur ou inférieur à 10.6 ? Justifier.

EXERCICE N°11:

On prépare un volume $V_1=200ml$ d'une solution aqueuse S d'hypo chlorate de sodium $ClONa$ de concentration $C_0=10^{-2}mol.L^{-1}$, en dissolvant une masse m de ce sel dans l'eau. Le pH de la solution obtenue est $pH_0=9.75$.

1- Déterminer la masse m . ($M_{Cl}=35.5$ $M_O=16$ et $M_{Na}=23$ en $g.mol^{-1}$).

2- Ecrire l'équation de la réaction qui accompagne la dissolution.

3- Montrer que ClO^- est une base faible et écrire l'équation de dissociation de cette base avec l'eau.

4- Donner l'expression de K_b en fonction de K_e , pH_0 et C_0 puis calculer sa valeur.

5- On prélève un volume $V_0=10ml$ et on ajoute un volume V d'eau. Soit C la concentration de la nouvelle solution.

a- donner une relation entre C , C_0 , V_0 et V .

b- Montrer que $pH=pH_0-1/2.log(1+V/V_0)$.

c- Calculer le pH de la solution pour $V=90ml$ et en déduire les concentrations de ClO^- et $HClO$.

EXERCICE N°12:

On dispose des solutions aqueuses S_1 et S_2 de deux acides notés respectivement HA_1 et HA_2 . Les pH des deux solutions ont la même valeur $pH = 3$. L'un des acides est faible et l'autre est fort.

1-Calculer la quantité d'ions H_3O^+ , contenues dans $10 cm^3$ de chaque solution.

2-On dilue $10cm^3$ de chaque solution avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir $200cm^3$ de solution. La dilution de S_1 donne une solution S'_1 de $pH_1=3,65$ et celle de S_2 donne une solution S'_2 de $pH_2=4,3$.

a- Calculer les quantités n'_1 et n'_2 d'ions H_3O^+ contenues respectivement dans les solutions S'_1 et S'_2 .

b- Identifier la solution initiale correspondant à l'acide fort. Justifier la réponse.

c- Calculer la concentration molaire de la solution initiale de l'acide fort.

3- Le pK_a correspondant à l'acide faible est égale à 3,8.

a- Montrer que la concentration molaire de la solution initiale d'un acide faible peut s'exprimer par la relation

$$C = 10^{(pK_a - 2pH)}$$

On suppose que l'acide est faiblement dissocié en solution aqueuse diluée

b- Calculer la concentration molaire C de la solution initiale de l'acide faible.

4- Calculer les coefficients de dissociation de l'acide faible dans l'eau avant et après la dilution. Les comparer.

Ces résultats sont-ils en accord avec la loi de modération relative aux équilibres chimiques ? Justifier.