

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 dissocié 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 $C_2=5.10^{-2}mol.L^{-1}$ a $pH = 3.15$
- 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 $pH= 1/2(pka-\log C_2)$. 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 $v_0=20ml$ 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 $C_1=10^{-1} mol.L^{-1}$ 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 $V_2 = 100 mL$ d'une solution aqueuse S_2 de concentration $C_2 = 2,5.10^{-2} mol.L^{-1}$; 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 $C=10^{-1} mol.L^{-1}$

Dans cette solution une très faible quantité de la forme basique A^- s'est transformée en AH selon l'équation de la réaction $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$

- a- Montrer que le pH de la solution a pour expression $pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C$

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

Le pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- 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 $C=10^{-2} mol L^{-1}$. 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 pka 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 pka , pke 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 $pka = 10.4$ 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 pKa 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 $C = 10^{(pka-2pH)}$

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.