

**EXERCICE N°1 :** 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  $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les pH de ces solutions ont pour valeurs respectives  $\text{pH}_1 = 3,55$   $\text{pH}_2 = 4$  et  $\text{pH}_3 = 2,3$ .

- 1- En déterminant les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log C)$ , calculer le  $\text{pK}_a$  du couple ( $A_2H/A_2^-$ ).
- 7- Déterminer la valeur de pH de chaque solution si on les diluées 10 fois

**EXERCICE N°2 :** On considère trois solutions basiques, de même concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les pH de ces solutions, mesurés à  $25^\circ \text{C}$ , sont indiqués dans le tableau suivant :

Solution de base	$B_1$	$B_2$	$B_3$
PH	10,95	10,6	12

- 1- a- En utilisant le tableau-ci-dessus, montrer que  $B_3$  est une base forte et que  $B_1$  et  $B_2$  sont des bases faibles  
 b-Comment peut-on comparer, en solution aqueuse, la force relative des deux bases faibles  
 c- Classer ces bases par ordre de force croissante.
- 2- a- Enumérer toutes les espèces chimiques, autres que l'eau, constituant la solution  $S_2$   
 b- Calculer leurs concentrations molaires et vérifier que la valeur de la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $B_2H^+ / B_2$  est égal à  $6,3 \cdot 10^{-10}$   
 3-Le  $\text{pK}_a$  du couple  $BH^+ / B$  peut s'écrire :  $\text{pK}_a = \text{pH} + \log [BH^+] / [B]$   
 a- Dédurre l'expression du pH d'une solution aqueuse de base faible en fonction de sa concentration initiale  $C$ , de son  $\text{pK}_a$  et du  $\text{pK}_e$  (en suppose que  $[B] = C$  pour une base faiblement dissociée en solution aqueuse diluée).  
 b- Classer les bases faibles étudiées ainsi que leurs acides conjugués selon leurs  $\text{pK}_a$  respectifs.  
 c-Si on dilue, dix fois, séparément, chacune des deux solutions des bases  $B_1$  et  $B_2$ .

Les valeurs des concentrations molaires, des pH des nouvelles solutions ainsi que celles des  $\text{pK}_a$  correspondant seraient-elles modifiées ? Si oui, que deviennent les nouvelles valeurs

**EXERCICE N°3 :** On dispose de  $V = 500 \text{ mL}$  de solution d'acide fluorhydrique HF de concentration en soluté apporté  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Son  $\text{pH} = 2,5$ .

- 1- Donner l'équation de la réaction entre l'acide  $\text{HF}_{(\text{aq})}$  et l'eau.
- 2- Calculer la concentration des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'état final.
- 3- Compléter le tableau d'avancement ci-dessous :

	HF <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>2</sub> O		
Etat initial				
Etat interm.				
Etat équilibre				
Etat final				

4- Si la réaction était totale quelle serait la valeur du pH de la solution ?

5- Calculer le taux d'avancement  $\tau$  Conclure.

6- Calculer le quotient de réaction à l'équilibre K.

**EXERCICE N°4 :** On dissout séparément dans l'eau deux bases notées B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>, on prépare deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) dont la base la plus faible est l'ammoniac NH<sub>3</sub>

On donne : pK<sub>a1</sub> = 10,7 pour le couple B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>/ B<sub>2</sub>. pK<sub>a2</sub> = 9,2 pour le couple B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>/ B<sub>2</sub>.

1- a- Préciser, en justifiant, laquelle des bases B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> est la plus forte?

b- En déduire laquelle des deux bases correspond à l'ammoniac.

2- a- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'ammoniac dans l'eau

b- Sachant que le pH de la solution d'ammoniac étudiée est de 10,6

Etablir l'expression de la concentration initiale de cette solution en fonction de pK<sub>a</sub> et de pH. Déterminer sa valeur.

**EXERCICE N°5 :** Toutes les solutions aqueuses sont à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est égal à 10<sup>-14</sup>

On dispose des solutions aqueuses S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> de deux acides notés respectivement HA<sub>1</sub> et HA<sub>2</sub>. 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, contenues dans 10 cm<sup>3</sup> de chaque solution.

2- On dilue 10 cm<sup>3</sup> de chaque solution avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir 200 cm<sup>3</sup> de solution. La dilution de S<sub>1</sub> donne une solution S'<sub>1</sub> de pH<sub>1</sub> = 3,65 et celle de S<sub>2</sub> donne une solution S'<sub>2</sub> de pH<sub>2</sub> = 4,3.

a- Calculer les quantités n'<sub>1</sub> et n'<sub>2</sub> d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> contenues respectivement dans les solutions S'<sub>1</sub> et S'<sub>2</sub>.

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<sub>a</sub> 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.

**EXERCICE N°6 :** On considère les couples suivants : HF/F<sup>-</sup> (K<sub>b1</sub> = 1.58.10<sup>-11</sup>) et HNO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> (K<sub>a2</sub> = 5.10<sup>-4</sup>)

1- Comparer, en le justifiant, les forces des acides d'une part et les forces des bases d'autre part.

2- Ecrire les équations des réactions de l'acide HNO<sub>2</sub> et de la base F<sup>-</sup> avec l'eau.

3- Ecrire l'équation de la réaction mettant en jeu les couples HF/F<sup>-</sup> et HNO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> (HF à gauche).

4- Montrer que la constante d'équilibre K relative à cette réaction a pour expression :  $K = k_e / (K_{a2} \cdot K_{b1})$  et calculer sa valeur.

5- Comparer les forces de deux acides, en utilisant la valeur de K.

## **EXERCICE N°7 :**

- 1- Une solution  $S_1$  d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  de concentration  $C_1=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$  à  $\text{pH}=1.3$ 
  - 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  $\text{pH}$  en fonction de  $C_1$ .
- 2- Une solution  $S_2$  d'acide carboxylique  $\text{RCOOH}$  de concentration  $C_2=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$  à  $\text{pH}=3.15$ 
  - 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  $\text{pH}$  de cette solution est  $\text{pH}= 1/2(\text{pka}-\log C_2)$ . Déduire la valeur de  $\text{pka}_2$ .
  - 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  $\text{pH}$  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 donne le  $\text{pka}$  de couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est égale à 9.2. On prépare une solution aqueuse d'ammoniac de concentration  $C$  et dont le  $\text{pH}=10.6$

- 1- Etablir l'expression de  $\text{pH}$  en fonction de  $\text{pka}$ ,  $\text{pke}$  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  $\text{pH}$  devient égale à 9.3.
- 4- Quelle masse d'ammoniac pur faut-il ajouter à un litre d'eau pour obtenir une solution de  $\text{pH}=11.1$  (on donne  $M_{\text{H}}=1$ ,  $M_{\text{N}}=14$  en  $\text{g.mol}^{-1}$ ).
- 5- On prépare une solution  $S'$  d'une monobase  $B$  faible de  $\text{pka}'=10.4$  de même concentration que la solution d'ammoniac  $C$ . Le  $\text{pH}$  de la solution  $S'$  est-il supérieur ou inférieur à 10.6 ? Justifier.

**EXERCICE N°9 :** On prépare un volume  $V_1=200\text{ml}$  d'une solution aqueuse  $S$  d'hypo chlorate de sodium  $\text{ClONa}$  de concentration  $C_0=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ , en dissolvant une masse  $m$  de ce sel dans l'eau. Le  $\text{pH}$  de la solution obtenue est  $\text{pH}_0=9.75$ .

- 1- Déterminer la masse  $m$ . ( $M_{\text{Cl}}=35.5$   $M_{\text{O}}=16$  et  $M_{\text{Na}}=23$  en  $\text{g.mol}^{-1}$ ).
- 2- Ecrire l'équation de la réaction qui accompagne la dissolution.
- 3- Montrer que  $\text{ClO}^-$  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  $k_e$ ,  $\text{pH}_0$  et  $C_0$  puis calculer sa valeur.
- 5- On prélève un volume  $v_0=10\text{ml}$  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  $\text{pH}=\text{pH}_0-1/2.\log(1+V/v_0)$ .
  - c- Calculer le  $\text{pH}$  de la solution pour  $V=90\text{ml}$  et en déduire les concentrations de  $\text{ClO}^-$  et  $\text{HClO}$ .

**EXERCICE N°10 :** On considère les deux couples acides/bases suivants :

A : acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\dots\dots\dots \text{pKa}=4,2$

B : ion ammonium  $\text{NH}_4^+ / \dots\dots \text{pKa} = 9,2$

- 1) Remplir les pointillés dans chaque couple.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de chaque entité dans l'eau.
- 3) Ecrire l'équation de la réaction susceptible d'avoir lieu entre l'acide A et la base B
- 4) Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction et en déduire une comparaison de la force des acides de ces couples et les forces de leurs bases.
- 5) Calculer les valeurs de  $K_a$  et  $K_b$  de ces deux couples et montrer que la comparaison des ces constantes confirme les résultats du 3°)

**EXERCICE N°11 :** On dispose du matériel et des produits suivants :

- Pipettes de 5mL, 10mL et 2mL
- Fioles jaugées de 500mL, 250mL et 100mL
- Une solution de méthylamine de concentration  $C_1$ .
- Une solution de base B de concentration  $C_2$ .
- Eau distillée - des flacons

Deux flacons A et B contenant l'un une solution  $S_1$  de méthylamine et l'autre une solution  $S_2$  de base B. La mesure de pH de la solution  $S_1$  donne  $pH_1=11.85$  et celui de  $S_2$  est  $pH_2=12$ . Afin de connaître la force de chaque base, on effectue un prélèvement de chaque flacon que l'on soumet à une dilution au dixième. La mesure des pH donne  $pH_1'=11.35$  et celui de  $pH_2'=11$ .

1-a- Montrer, en le justifiant que le méthylamine est une base faible alors que B est une base forte.

b- Calculer  $C_2$ .

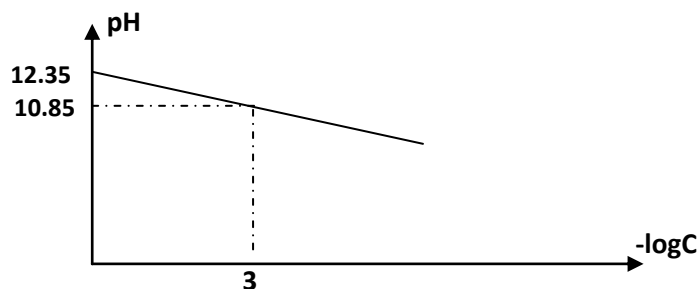
c- Décrire la démarche expérimentale à suivre, en précisant le matériel choisit pour effectuer la dilution au dixième.

2- Etablir que le pH de la solution  $S_1$  vérifie la relation suivante  $pH = 1/2 \cdot (pK_a + pK_e + \log C)$ .

3- A l'aide d'un protocole expérimentale, on mesure le pH d'une solution aqueuse de méthylamine pour différentes valeurs de sa concentration C.

Les résultats des mesures permettent de tracer la courbe  $pH=f(-\log C)$ .

Déduire de cette courbe la valeur de  $pK_a$  de couple  $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$  ainsi que la concentration C de la solution S



**EXERCICE N°12:** 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  $C_2=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 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  $25^\circ \text{ C}$ .

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  $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$

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°13:** On considère quatre solutions acides, de même concentration  $C=10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Les pH de ces solutions, mesurés à  $25^{\circ}\text{C}$  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  $A_1H/A_1^-$ .