

### 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<sup>-</sup>) s'exprime par :  $Ka = \tau_F^2 C / (1 - \tau_F)$

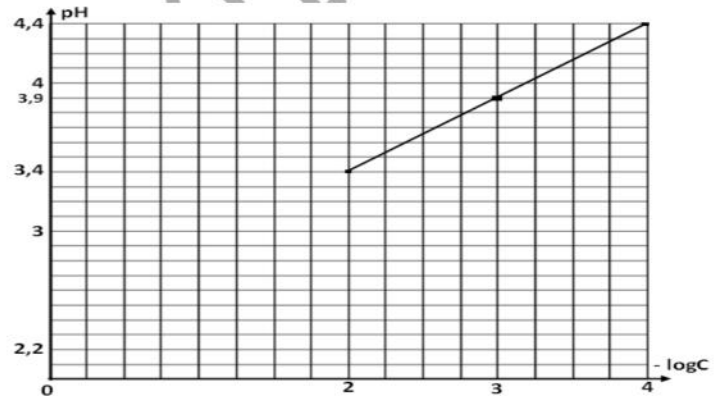
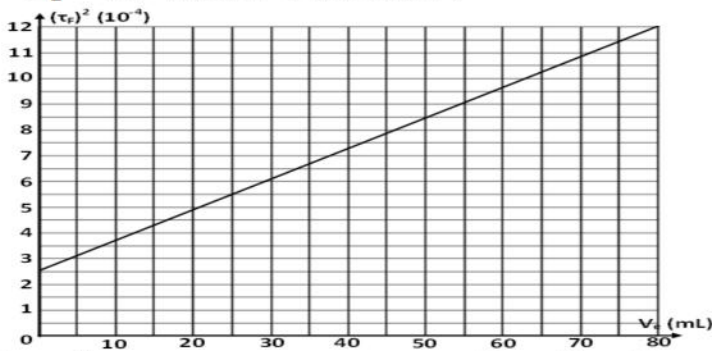
d- Déduire en précisant l'approximation que le pH de solution s'écrit :  $pH = 0.5 (pKa - \log C)$

2- Pour différentes valeurs de concentration C (en mol.L<sup>-1</sup>) 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 Ka du couple (AH / A<sup>-</sup>).

c- Calculer le taux d'avancement final  $\tau_F$  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 B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> de même concentration molaire C = 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et de pH respectifs pH<sub>1</sub> = 13 et pH<sub>2</sub> = 11,1.

1- Établir l'expression du taux d'avancement final  $\tau_f$  d'une base B.

2- Montrer que B<sub>1</sub> est une base forte et que B<sub>2</sub> est une base faiblement ionisée.

3- a- Montrer que la constante d'acidité Ka du couple B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>2</sub> s'écrit sous forme  $Ka = Ke / c\tau_f^2$

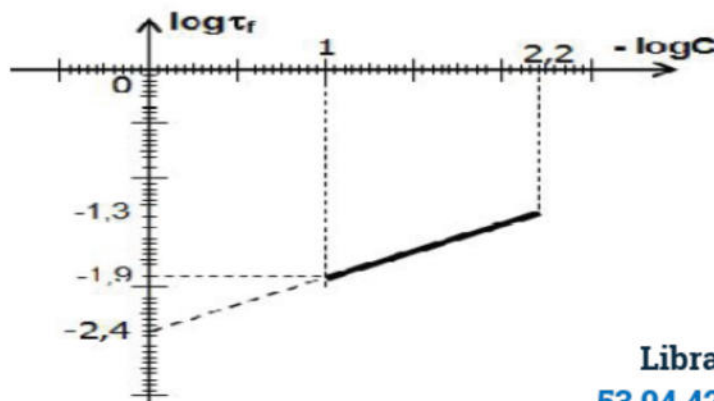
b- Déduire l'expression du pH de B<sub>2</sub> en fonction de C, pKe et pKa.

4- On prépare différentes solutions de base B<sub>2</sub> dont les concentrations molaires sont inférieures à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et supérieures à 6,3.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. On a déterminé le taux d'avancement final  $\tau_f$  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 pKa du couple B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>2</sub>

\* 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

$$\tau_{f1} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ et le } \text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = \text{p}K_{a1}.$$

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  $\tau_{f1}$  et de  $C_1$ , l'expression de  $\text{pH}_1$  et celle de  $\text{p}K_{a1}$ , en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.

c- Calculer  $\text{pH}_1$  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  $\tau_f$  de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau dans ( $S$ )

$$\text{s'écrit : } \tau_f = \tau_{f1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}.$$

b- Sachant que le  $\text{pH}$  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  $\text{pH}_S$  et  $\tau_f$  quand le volume d'eau ajoutée est  $V_e = 3V_1$ .

c- Préciser l'effet de cette dilution sur :

c<sub>1</sub>- la constante d'acidité  $K_{a1}$  du couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ;

c<sub>2</sub>- le  $\text{pH}$  de la solution.

3- On dispose d'une solution aqueuse ( $S_2$ ), d'acide méthanoïque  $\text{HCO}_2\text{H}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{A}_1\text{H}$  (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  $\text{pH}$  :  $\text{pH}(S_1) = 2,0$  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  $\text{AH}$  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  $\text{A}_1\text{H}$ , 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  $\text{pH}$  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  $\tau_{f1}$  et après dilution  $\tau'_{f1}$  reste le même.

c- Dédurre que l'acide  $\text{A}_1\text{H}$  est un acide fort.

d- Vérifier que  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

3) a- Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f$  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  $\text{pH}$  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- Dédurre 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 $\text{pH}$		
(a)	$\text{NH}_4\text{Cl}$	9,2	10,6	5,6	2
(b)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,2	7	8,2	3,1
(c)	$\text{CH}_3\text{COOH}$	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 :

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

On suppose que l'acide est faiblement ionisé.

- b) Montrer que le taux d'avancement final  $\tau_F$  de la réaction d'un acide avec l'eau s'écrit

$$\tau_F = \sqrt{\frac{K_a}{C}}.$$

- c) Calculer  $\tau_F$  pour chacun de ces acides et montrer que le classement précédent dans 1) a) est vérifié.
- 3) On prélève  $6 \text{ cm}^3$  de la solution contenue dans le flacon (a) et on lui ajoute  $24 \text{ cm}^3$  d'eau pure. Le **pH** de la solution obtenue a pour valeur **5,95**.
- a) Comparer le nombre de moles des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 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 **pH<sub>0</sub> = 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  $\tau_F$  de la réaction en fonction de **pH<sub>0</sub>**, **pK<sub>e</sub>** et **C<sub>0</sub>**. Calculer  $\tau_F$ .  
 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<sub>a</sub> = 2 pH<sub>0</sub> - pK<sub>e</sub> - 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<sub>e</sub>**, **C<sub>0</sub>** et **V**.  
 b) En admettant que  $\tau_F$  reste faible même à la suite de la dilution, montrer que le **pH** de la solution diluée est donné par la relation : **pH = pH<sub>0</sub> -  $\frac{1}{2} \log(1 + \frac{V_e}{V})$** .

- 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<sup>-1</sup>** ; **M(O) = 16 g.mol<sup>-1</sup>** ; **M(Na) = 23 g.mol<sup>-1</sup>** et **M(H) = 1 g.mol<sup>-1</sup>**.

## Exercice

Toutes les solutions aqueuses sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau est **K<sub>e</sub> = 10<sup>-14</sup>**. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions basiques (**S<sub>1</sub>**) et (**S<sub>2</sub>**), de même concentration molaire **C = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>** :

- (**S<sub>1</sub>**), solution d'hydroxyde de sodium **NaOH**,
- (**S<sub>2</sub>**), solution d'ammoniac **NH<sub>3</sub>**.

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

Solution	(S <sub>1</sub> )	(S <sub>2</sub> )
<b>pH</b>	<b>12,0</b>	<b>10,6</b>
<b>[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>		
<b>[OH<sup>-</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>		

- 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 ( $\text{NH}_3$ ) 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  $\text{NH}_3$ .  
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  $\text{pH}$  augmente.

## Exercice

Toutes les solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$ , 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  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  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  $\tau_f$ .  
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  $25^\circ\text{C}$ , 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  $\tau_f$  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  $\tau_f$  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  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  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  $\tau_f$ . Justifier.

