

Toutes les solutions sont prises à 25° C . On donne $k_e = 10^{-14}$.

Exercice n°1 :

Les mesures sont faites à 25°C et toutes les solutions ne sont pas trop diluées.

On dispose de deux solutions aqueuses de monoacides de concentrations molaires inconnues :

La solution (S₁), de concentration molaire C₁, a un pH₁ = 1,80.

La solution (S₂), de concentration molaire C₂, a un pH₂ = 2,15.

Afin d'identifier ces deux solutions, on fait diluer chacune des deux solutions **n fois**, on obtient deux solutions (S'₁) et (S'₂) ayant la même valeur de pH.

1) a- Montrer que le pH d'une solution(S) d'un monoacide fort AH de concentration initiale C est donné par la relation $\text{pH} = -\log C$.

b- Etablir l'expression du pH d'une solution(S) d'un monoacide faible AH faiblement ionisé, en fonction de sa concentration initiale C et du pKa du couple AH/A⁻

c- En déduire la variation de pH qui accompagne la dilution n fois :

* D'une solution d'un monoacide fort.

* D'une solution d'un monoacide faible.

On rappelle que : $\Delta \text{pH} = \text{pH}(S') - \text{pH}(S)$ (S' est la solution diluée)

d- Sachant que $\text{pH}'_1 = \text{pH}'_2 = 2,50$, montrer que la solution (S₁) correspond à un acide fort, déduire C₁, C'₁ et n ?

2) La solution (S₂) est une solution d'acide benzoïque C₆H₅CO₂H. Le pKa du couple acide-base correspondant à cet acide est 4,2.

a- Ecrire l'équation de dissolution de l'acide dans l'eau.

b- Calculer les concentrations des entités chimiques présentes dans la solution (S₂) autres que l'eau; déduire la valeur de la concentration C₂.

3) a- Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide avec l'eau, vérifier qu'il est faiblement ionisé dans l'eau.

b- Exprimer la concentration C₂ de la solution (S₂) en fonction de pH₂ et pKa. Retrouver la valeur de C₂ puis calculer C'₂.

c- Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'ionisation de cet acide ?

Exercice n°2 :

On se propose On étudie à 25°C la variation du pH d'une solution d'ammoniac NH₃ (base faible) en fonction de sa concentration molaire initiale C qu'on peut faire varier par dilution.

1) Ecrire l'équation de dissolution de l'ammoniac dans l'eau.

2) Montrer que le pH d'une solution d'ammoniac faiblement ionisée

s'écrit : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C)$

3) L'étude expérimentale a permis de tracer la courbe $\text{pH} = f(\log C)$

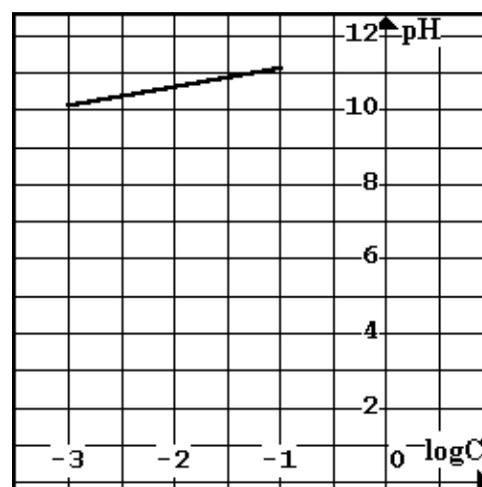
ci-contre :

a) Déterminer graphiquement l'équation de cette courbe (en précisant les valeurs des constantes qui interviennent dans cette équation).

b) En déduire le pKa du couple NH₄⁺ / NH₃

c) Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsque la concentration

molaire initiale est $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation.



Exercice n°3 :

On considère une solution (S₁) d'acide benzoïque C₆H₅ CO₂H de concentration molaire C₁ = 10⁻¹ mol.L⁻¹ et de pH₁ = 2,6.

1) Montrer que cet acide est faible



- 2) Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation de l'acide est $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$, calculer τ_{f1} correspondant à la solution (S₁). L'acide benzoïque est-il faiblement ionisé dans (S₁) ?
- 3) Soit K_{a1} la constante d'acidité du couple de l'acide benzoïque.
- Montrer que $K_{a1} = C_1 \cdot \tau_{f1}^2$.
 - Calculer pK_{a1} .
- 4) On dilue **20 mL** de la solution (S₁) en ajoutant un volume V_e d'eau, on obtient une solution (S') dans laquelle l'acide est faiblement ionisé.
- Calculer V_e sachant que $pH(S') = 2,8$.
 - Calculer le taux d'avancement final τ'_f d'ionisation de l'acide benzoïque dans (S').
 - Quel est l'effet de la dilution sur le taux d'avancement final ?
- 5) On considère une solution (S₂) d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration initiale C_2 et $pH(S_2) = pH_2$ de taux d'avancement final $\tau_{f2} = \tau_{f1}$ la constante d'acidité du couple de l'acide éthanóïque est K_{a2}
- Etablir la relation entre K_{a1} , K_{a2} , C_1 et C_2 .
 - Montrer que $pH_2 - pH_1 = pK_{a2} - pK_{a1}$.
 - On donne $pK_{a2} = 4,8$. Calculer :
 - La valeur de pH_2 .
 - La valeur de la concentration C_2 .

Exercice n°4 :

Le cyanure de sodium est un sel qui s'ionise totalement dans l'eau en donnant les ions Na^+ et CN^- (base faible). On prépare une solution aqueuse de cyanure de sodium (S₀) de concentration initiale $C_0 = 1,58 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume V_0 . A cette solution, on ajoute un volume V_e d'eau pure, on obtient une solution (S) de concentration initiale C et de volume V . On suppose que la base reste faiblement transformée dans l'eau pour le volume V_e ajouté.

1) Ecrire l'équation de la réaction acide base qui accompagne la dissolution de ce sel dans l'eau. Préciser les couples mis en jeu.

2) a- Montrer que le taux d'avancement final s'écrit : $\tau_f = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$.

b- Montrer que pour la solution (S) on peut écrire :

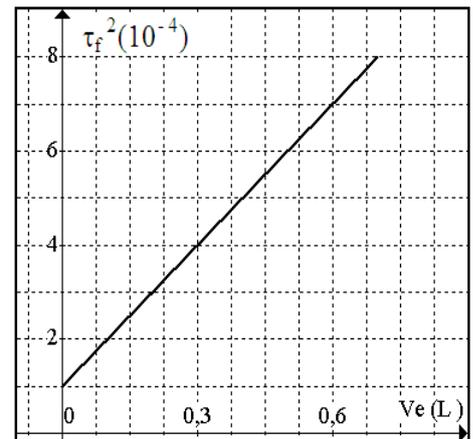
$$pH = pK_e + \log(\tau_f \cdot c)$$

c- Montrer que la constante de basicité du couple acide base étudié :

$$K_b = \tau_f^2 \cdot C$$

d- Montrer que : $\tau_f^2 = \frac{K_b}{C_0 V_0} \cdot V_e + \frac{K_b}{C_0}$.

3) On donne la courbe $\tau_f^2 = f(V_e)$.



a- Dédurre de cette courbe, les valeurs de K_b , de V_0 , et de τ_{f0} (taux d'avancement final dans la solution (S₀)).

b- Calculer le pH de la solution (S₀).

4) Calculer, la valeur limite de V_e à partir de laquelle la base n'est plus considérée faiblement transformée dans l'eau.

EXERCICE 05 : (4 points) (Bac sc 2011P)

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

On prélève séparément un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de deux solutions aqueuses (S₁) d'une base (B₁) et (S₂) d'une base (B₂), de même $pH = 11,1$ 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 (S₁) et (S₂) à (S'₁) et (S'₂) et préciser la verrerie qui doit utiliser pour réaliser le travail.



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 $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:
- a) Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau,
 b) - Montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau est :

$$\tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{C_2},$$

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

c) - Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple dont l'ammoniac est la forme basique,

- Etablir la relation : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{S_2} = \tau_f \cdot K_a$

- En déduire la valeur du pK_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.

EXERCICE n°6 :

L'hydroxylamine (NH_2OH) est une base faible ayant un $\text{pK}_a = 6$ et de $\text{pH} > 8$ pour (S) et (S') .

1) Ecrire l'équation de la réaction de mise en solution aqueuse de cette base.

2) On prépare une solution (S) en introduisant dans l'eau de l'hydroxylamine de concentration en soluté apporté $C = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Montrer que l'avancement final de la réaction peut s'écrire : $\tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{C}$

b- Sachant que la base est faiblement ionisée dans (S), montrer que : $K_b = \tau_f^2 \cdot C$, déduire la valeur de τ_f .

c- Calculer le pH de (S).

3) a- On dilue un volume V de (S) jusqu'à obtenir une solution (S') de volume $V' = 0,2\text{L}$ et de $\text{pH}' = 9$ (on suppose que la base reste faiblement ionisée dans (S')), calculer la valeur de C' concentration de (S'), déduire V.

b- Justifier l'effet de la dilution sur l'ionisation de la base.

