

EXERCICE N°1 :

On considère deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de même concentration C , de même volume $V = 7,5\text{mL}$ et contenant respectivement les bases B_1 et B_2 . l'une des bases est forte alors que l'autre est faible. Les mesures des pH des deux solutions fournissent les résultats consignés dans le tableau suivants :

Solution	(S_1)	(S_2)
pH	12,70	11,35

1-a) Montrer que la base B_1 est forte alors que la base B_2 est faible

b) Justifier que $C = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2) Etablir le taux d'avancement final τ_f de la réaction de la base B_2 avec l'eau en fonction du pH, de pK_e et de C , Calculer sa valeur

3) Montrer que le pK_a du couple B_2H^+ / B_2 s'écrit : $pK_a = 2 \log \tau_f + 12,7$. Calculer sa valeur

4) Pour avoir le même pH, on ajoute à l'une des solutions (S_1) et (S_2) un volume V_{eau} d'eau pure

a) Préciser en le justifiant, la solution diluée

b) Calculer la valeur de V_{eau}

EXERCICE N°2 :

On donne dans le tableau suivant quelques caractéristiques, de deux solutions aqueuses d'acides à 25°C :

Solution	Molarité	pH	τ_f	pK_a
(S_1) d'acide éthanóïque CH_3COOH	$C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	pH_1	$\tau_{f1} = 8,9. 10^{-3}$	pK_{a1}
(S_2) d'acide méthanoïque HCOOH	$C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{pH}_2 = 2,4$	τ_{f2}	pK_{a2}

1) Dédire que l'acide éthanóïque est un acide faible.

2) Etablir l'expression de pH_1 et celle de la constante d'acidité K_{a1} en fonction de C_1 et de τ_{f1} en justifiant à chaque fois l'approximation faite. (On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.)

3) Calculer la valeur de pH_1 et celle de pK_{a1} .

4) A un volume V_1 de la solution (S_1), on ajoute un volume V_e d'eau pure et de façon que l'acide éthanóïque reste faiblement dissocié (à température constante).

On obtient alors une nouvelle solution (S_1') de pH_1' .

a) Montrer que le taux d'avancement final τ_{f1}' et la molarité C_1' de l'acide éthanóïque dans (S_1') vérifient la relation : $\tau_{f1}' \cdot \sqrt{C_1'} = \tau_{f1} \cdot \sqrt{C_1}$

b) Montrer que : $\text{pH}_1' = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_1}{C_1'}\right)$

c) Calculer la valeur de chacun de pH_1' et de τ_{f1}' dans le cas où $V_e = 2V_1$

d) En déduire l'effet d'une dilution sur l'ionisation d'un acide faible.

5) Comparer les forces de l'acide éthanóïque et de l'acide méthanoïque.



EXERCICE N°3 :

Pour préparer trois solutions (S_1), (S_2) et (S_3) on dissout respectivement trois monobases B_1 , B_2 et B_3 dans l'eau distillée. Les valeurs de leurs taux d'avancement finaux de dissociation dans l'eau sont consignées dans le tableau suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
Concentration molaire	$C_1 = 5 C_2$	C_2	$C_3 = C_2$
Taux d'avancement final	$\tau_{f1} = 0,04$	$\tau_{f2} = 0,04$	$\tau_{f3} = 1$

- 1)
 - a- Préciser que l'une de ces bases est forte et que les deux autres sont faibles.
 - b- Peut-on comparer les forces des deux bases faibles ?
 - c- Établir l'expression du taux d'avancement final de la réaction de dissociation d'une base B dans l'eau.
 - d- Calculer la valeur de chaque concentration sachant que pH de la solution S_3 est $pH_3 = 12$.
- 2)
 - a- Montrer que, pour une base faible, τ_f est donnée par : $\tau_f (10^{pH-pK_a} + 1) = 1$.
 - b- Vérifier que si la base est faiblement ionisée alors : $\tau_f = 10^{pK_a-pH}$.
 - c- Dédire dans ces conditions que $2pH = pK_a + pK_e + \log C$.
 - d- Calculer les valeurs de pK_a de chacune des bases faibles, comparer alors leurs forces.
- 3) On prélève un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_1) auquel on ajoute d'eau distillée afin d'obtenir une solution (S'_1) de concentration molaire C'_1 et de volume $V'_1 = 100 \text{ mL}$.
 - a- Calculer la valeur de pH'_1 de la solution (S'_1).
 - b- Montrer que $\frac{\tau'_{1f}}{\tau_{1f}} = 10^{1+pH'_1-pH_1}$. En déduire l'effet de la dilution.

EXERCICE N°4 :

On prépare trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) obtenues en dissolvant trois monobases B_1 , B_2 et B_3 dans l'eau pure. On obtient le tableau ci-contre :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	$pH_1 > 8$	$pH_2 > pH_1$	$pH_3 = pH_1$
Concentration molaire	C_1	$C_2 = C_1$	$C_3 = \frac{C_1}{2}$

1°) Comparer les forces des bases B_1 et B_2 .

- a- Dresser le tableau descriptif en avancement volumique y relatif à la réaction d'une monobase B .
- b- Établir l'expression du taux d'avancement final τ_f de la réaction de la base B avec l'eau en fonction de son pH , pK_e et de sa concentration molaire.
- c- En utilisant l'expression τ_f déduire que la base B_3 est plus forte que B_1

2°) On prélève un volume V_0 de la solution (S_2) de $pH_2 = 12$ auquel on ajoute de l'eau distillée pour que la concentration molaire finale soit de $C'_2 = \frac{C_2}{5}$ et $pH'_2 = 11,302$.

a- Montrer que la base B_2 est une base forte.

b- Vérifier que $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

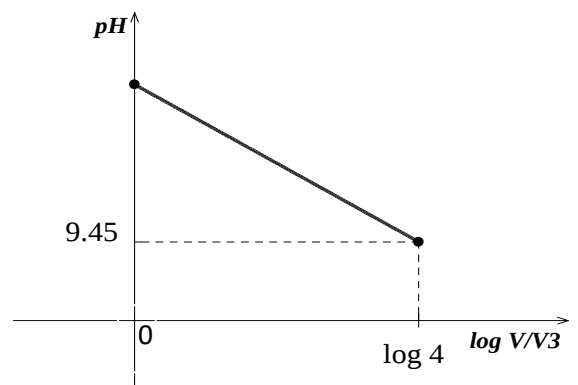
3°) On réalise des dilutions modérées à partir d'un volume $V_3 = 20 \text{ mL}$ de (S_3) pour aboutir chaque fois à une solution (S) de concentration molaire C et de volume total $V = V_3 + V_{\text{eau}}$. On obtient le graphe suivant :

a- Montrer que pour $V \in [20 \text{ mL}, 80 \text{ mL}]$, la base B_3 est faiblement ionisée.

b- Montrer que le pH de la solution (S) est donné par la relation

$$pH = pH_3 - \frac{1}{2} \log\left(\frac{V}{V_3}\right).$$

c- Déterminer la valeur pK_a de du couple B_3H^+ / B_3 .



EXERCICE N°5 :

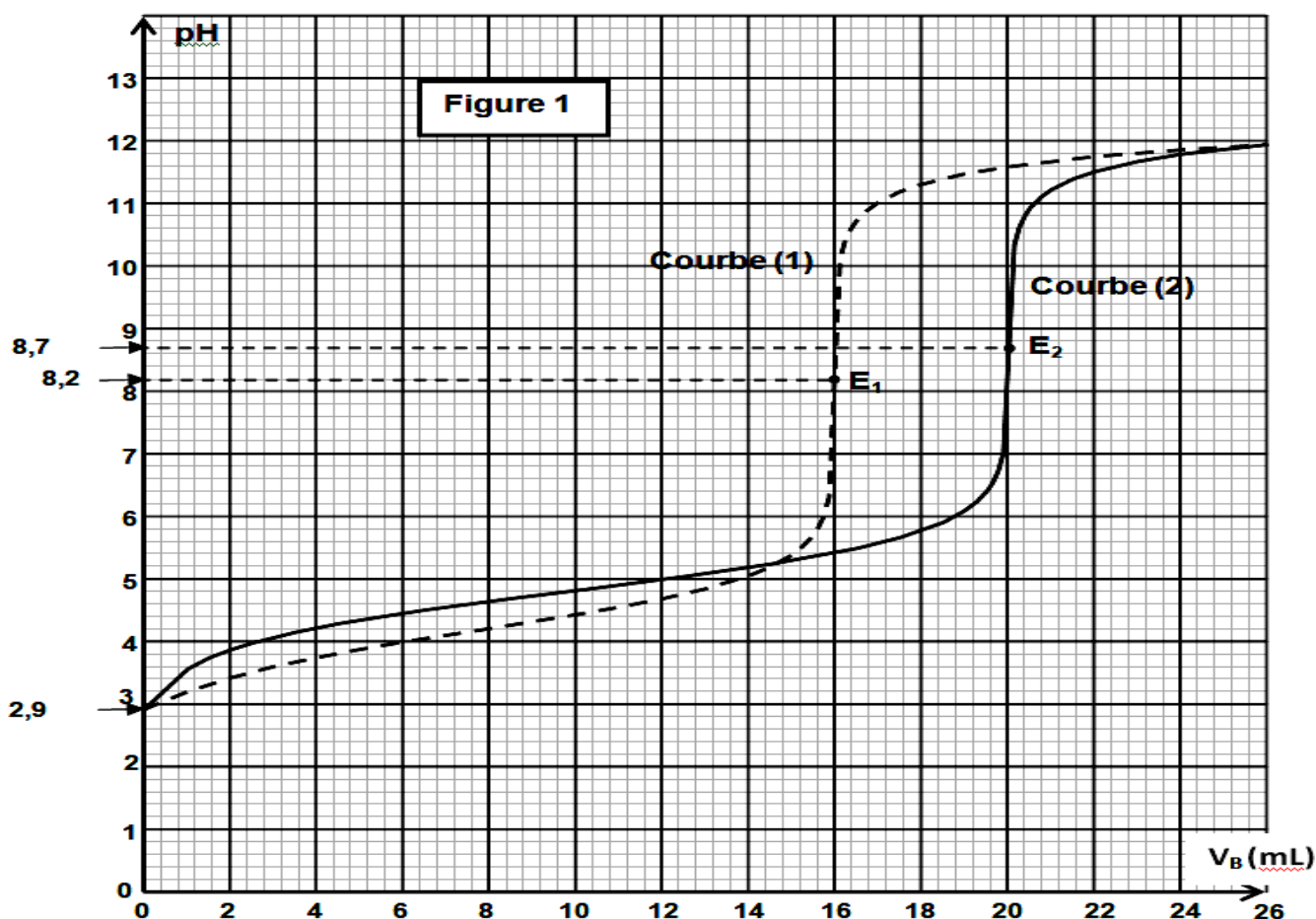
On dispose, au laboratoire de chimie, d'une solution aqueuse (S_1) d'un monoacide A_1H et d'une solution aqueuse (S_2) d'un monoacide A_2H de concentrations molaires respectives C_1 et C_2 .

Pour déterminer la nature fort ou faible de chacun de ces deux acides et comparer leurs forces relatives, on dose séparément, un volume $V_1 = 32$ mL de (S_1) et un volume V_2 de (S_2) par une solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire C_b .

A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné, on suit, dans chaque cas, l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes (1) et (2) de la **figure 1** ; sur laquelle sont indiqués les points d'équivalence acido-basique E_1 et E_2 correspondants.

La courbe (1) correspond au dosage du volume V_1 de (S_1).



- 1) Compléter la figure A-(page annexe à compléter et à remettre avec la copie)
- 2) a- En exploitant les courbes de la **Figure 1**, justifier par deux méthodes que A_1H et A_2H sont deux acides faibles.
b- Déterminer graphiquement, la valeur du **pKa** de chacun des couples acide-base auxquels appartiennent les acides A_1H et A_2H . *Expliquer.*
c- Comparer, en le justifiant, les forces de ces deux acides.
d- Comparer alors C_1 et C_2 .



- 3) Rappeler l'expression du **pH** d'une solution d'un acide faiblement ionisé.
- 4) Sachant que les deux acides A_1H et A_2H sont faiblement ionisés respectivement dans (S_1) et (S_2) , Calculer les valeurs de C_1 et C_2 .
- 5) Définir l'équivalence acido-basique.
- 6) Déterminer les valeurs de C_B et V_2 .
- 7) Peut-on comparer les forces des deux acides A_1H et A_2H à partir des valeurs de pH_{E1} et pH_{E2} . Expliquer.
- 8) Ecrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide A_1H et montrer quelle est totale.
- 9) En analysant les entités chimiques présents justifier le caractère basique du mélange à l'équivalence
- 10) - Le pH du mélange à l'équivalence est donné par l'expression $pH_{E1} = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log[A_1^-])$.
- Montrer que $pH_{E1} = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log \frac{C_1 C_B}{C_1 + C_B})$ puis calculer sa valeur
- 11) On mélange dans un bécher **16mL** de même solution d'**acide A_1H** avec **4 mL** de même solution d'hydroxyde de sodium. Quel est le pH du mélange obtenu ; justifier
- 12) On fait diluer l'une des deux solutions (S_1) ou (S_2) puis on dose la solution diluée obtenue par la même solution (S_B) d'hydroxyde de sodium.
- A l'équivalence on obtient la même valeur du pH que celle obtenue avec la solution non diluée.
- a- Laquelle des deux solutions faut-il diluer ?
- b- Calculer alors le volume V_e d'eau qu'on doit ajouter.

EXERCICE N°6 :

On dispose d'une solution aqueuse (S_B) d'ammoniac NH_3 de concentration C_B et d'une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique HCl (acide fort) de concentration molaire C_A .

- 1) On dose un volume $V_B = 30 \text{ cm}^3$ de la solution (S_B) par la solution (S_A) . A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du **pH** du milieu réactionnel. Les résultats de mesure ont permis de tracer la courbe de la **figure 1** de l'annexe.
- 1) La base NH_3 est-elle forte ou faible ? Justifier.
- 2) a- Etablir l'expression de la concentration molaire C_B en fonction du **pH** d'une solution de monobase B , faible faiblement ionisée, de son **pKa** et **pKe**
- b- Sachant que NH_3 est faiblement ionisée dans (S_B) , calculer C_B
- 3) a- Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
- b- b₁-Exprimer la constante d'équilibre **K** relative à cette réaction en fonction du **pKa** du couple NH_4^+/NH_3 .
- b₂-Conclure en justifiant.



4)

a- Déterminer la concentration C_A de la solution (S_A).

b- Interpréter le caractère du mélange à l'équivalence.

5) Lequel des trois indicateurs cités ci-dessous le plus approprié à ce dosage ? Justifier la réponse.

indicateur	Rouge de congo	Rouge de méthyle	Phénolphtaléine
Zone de virage	3 – 4,6	4,8 – 6,3	8,2 - 10

II) On mélange $V_A = 17,5 \text{ cm}^3$ de la solution (S_A) et $V_B = 30 \text{ cm}^3$ de la solution (S_B).
On obtient une solution (S).

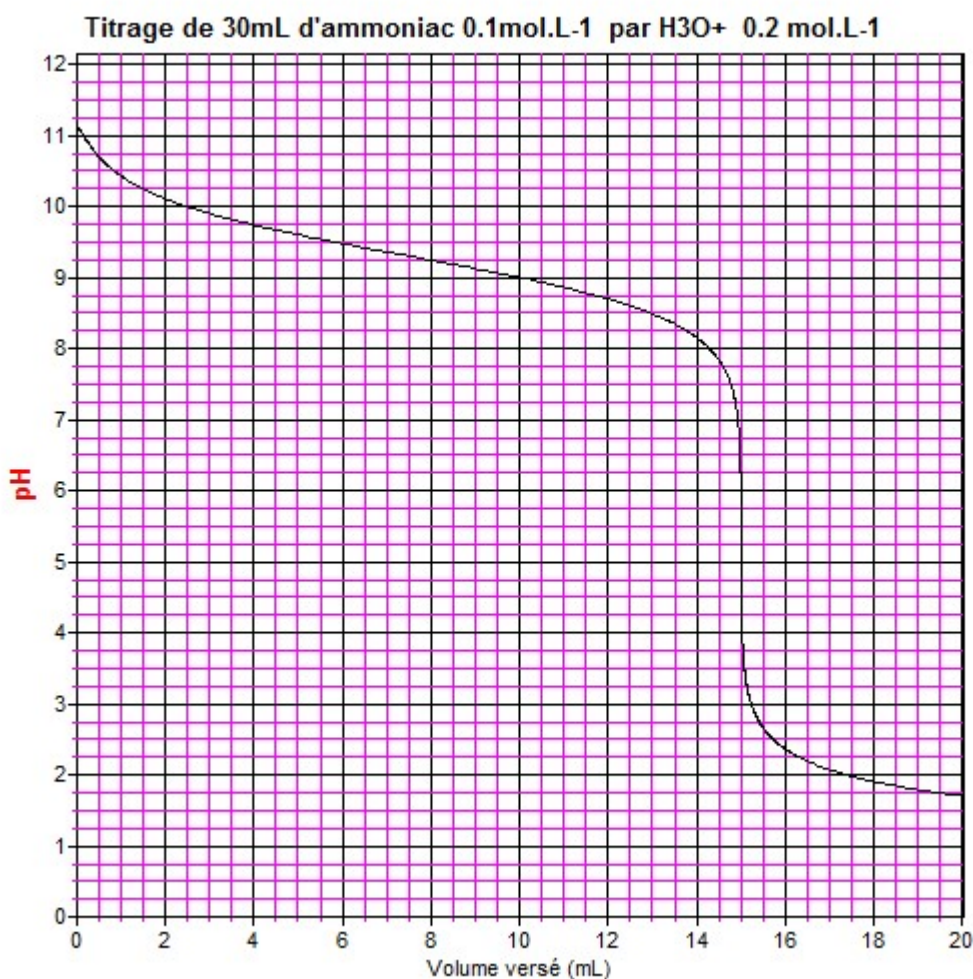
1) Dresser le tableau d'avancement du système.

2)

a- Etablir, à l'équilibre, la relation entre C_A, C_B, V_A, V_B et pH de la solution (S) obtenu.

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

c- Vérifier cette valeur du pH en exploitant la figure 1.



EXERCICE N°7 :

Dans la nature, L'acide méthanoïque ou formique **HCOOH** on le trouve dans le venin de plusieurs insectes comme les abeilles et les fourmis. Quand une abeille pique un corps elle injecte à chaque piqûre environ un volume $V_i = 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ d'une solution (**S₁**). Le volume d'acide méthanoïque contenu dans la solution (**S₁**) représente 50 % de V_i .

1) Montrer que la quantité de matière d'acide méthanoïque injecté à chaque piqûre est :

$n_i = 7,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. On donne la masse volumique de l'acide méthanoïque $\rho = 1,22 \text{ g.cm}^{-3}$ et masse molaire moléculaire **M(HCOOH) = 46 g.mol⁻¹**

2) Dès que l'acide méthanoïque est injecté, il se dilue dans l'eau du corps pour produire une solution aqueuse d'acide méthanoïque (**S₂**). On considère que la solution injectée se dissout immédiatement dans 1mL d'eau du corps. On néglige dans le calcul le volume d'acide méthanoïque injecté.

a- Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide **HCOOH** dans l'eau.

b- Sachant que le **pKa** du couple **HCOOH / HCOO⁻** est égale à 3,75, et l'acide est faiblement ionisé dans l'eau montrer que le **pH** de la solution (**S₂**) est **pH=2,42**.

3) On prépare une solution aqueuse (**S₃**) d'acide méthanoïque de même concentration molaire que la solution (**S₂**). On ajoute un volume $V_e = 75\text{mL}$ d'eau distillée à 25mL de la solution (**S₃**).

a- Décrire le mode opératoire permettant de préparer la solution (**S'₃**) à partir de la solution (**S₃**) en précisant à chaque étape de l'expérience la verrerie adéquate de la liste suivante :

- Fioles jaugées : 50mL ; 100mL ; 200mL.
- Béchers : 50mL ; 100mL ; 200mL.
- Pipettes jaugées : 2mL ; 5mL ; 20mL.

b- Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C'_3}}{2}$ avec C'_3 est la concentration de la solution (**S₃**) diluée.

c- En déduire la nouvelle valeur **pH'** de la solution (**S'₃**) obtenue.

4) Calculer les taux d'avancement final τ_{f2} de (**S₂**) et τ_{f3} de (**S'₃**), conclure.

5) L'hydrogénocarbonate de sodium (**HCO₃⁻, Na⁺**) est souvent utilisé pour traiter les piqûres.

a- Ecrire l'équation correspondant à la réaction entre l'hydrogénocarbonate de sodium et l'acide méthanoïque **HCOOH** (cette réaction est supposée totale).

b- Déterminer la masse **m** d'hydrogénocarbonate de sodium nécessaire pour réagir complètement avec la quantité de matière de l'acide contenu dans la solution injectée.

Données : M(NaHCO₃)= 84 g.mol⁻¹, Couples acide/base : (CO₂, H₂O) / HCO₃⁻ ; HCOOH / HCOO⁻.

