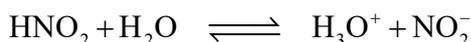
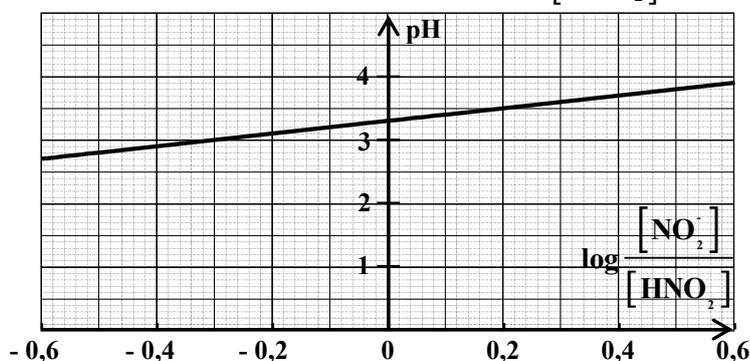


Exercice 1 :

La réaction de dissociation de l'acide nitreux dans l'eau est symbolisée par l'équation chimique :



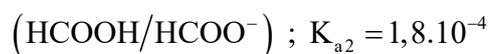
- 1⁰) a - Cette réaction acide-base met en jeu le couple (HNO₂/NO₂⁻) et un autre couple. Lequel ?
 b - Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple (HNO₂/NO₂⁻).
 2⁰) Une solution aqueuse d'acide nitreux, de concentration molaire C = 10⁻¹ mol.L⁻¹, a un pH = 2,15.
 a - Calculer la molarité [H₃O⁺]. En déduire la molarité [OH⁻].
 b - En utilisant la loi de l'électro neutralité de la solution, déterminer la molarité [NO₂⁻].
 c - En utilisant la loi de la conservation de la matière, déterminer la molarité [HNO₂].
 d - Calculer alors la valeur de la constante d'acidité K_a du couple (HNO₂/NO₂⁻).
 3⁰) Le graphe ci-dessous donne les variations du pH en fonction de $\log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$.



- a - Etablir la relation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$.
 b - Déduire, graphiquement, la valeur de la constante d'acidité K_a du couple (HNO₂/NO₂⁻) ?

Exercice 2 :

On considère les couples acide-base suivants :



- 1⁰) Comparer la force des acides CH₃COOH et HCOOH ainsi que celle des bases CH₃COO⁻ et HCOO⁻.
 2⁰) a - Ecrire l'équation chimique de la réaction de dissociation de chacun des deux acides dans l'eau.
 b - Donner l'expression de chacune des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2}.
 3⁰) On fait réagir CH₃COOH avec HCOO⁻.
 a - Ecrire l'équation chimique de la réaction acide-base qui a lieu.
 b - Donner l'expression de la constante d'équilibre K relative à cette réaction.
 Etablir la relation qui lie K, K_{a1} et K_{a2}. Calculer alors la valeur de K.
 4⁰) On réalise un système chimique formé initialement par 0,2 mol de HCOOH, 0,2 mol de CH₃COO⁻, 0,22 mol de CH₃COOH et 0,22 mol de HCOO⁻.
 a - Montrer que le système ainsi formé n'est pas en équilibre. En déduire le sens d'évolution spontané.
 b - Déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

Exercice 3 :

Les constantes d'acidité des couples acide-base ($C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$) et ($C_5H_5NH^+/C_5H_5N$) sont respectivement $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ et $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-6}$.

1⁰) a - Ecrire les équations des réactions des acides avec l'eau.

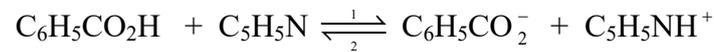
b - Donner les expressions des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} des couples indiqués précédemment.

c - Calculer les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2}

d - Comparer les forces des acides et celles des bases.

2⁰) On prépare un mélange, à partir de quatre solutions de même concentration molaire $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, constitué comme indiqué dans le tableau ci-contre :

La réaction acido-basique susceptible de se produire est :



a - Ecrire l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette réaction et en déduire la relation entre K , K_{a1} et K_{a2} .

Calculer alors la valeur de K .

b - Déterminer la valeur initiale π_i de la fonction des concentrations relative à la réaction étudiée.

c - Dans quel sens la réaction va évoluer à partir de l'état initial ?

3⁰) a - Calculer la valeur du rapport $\frac{[C_6H_5CO_2^-]_i}{[C_6H_5CO_2H]_i}$ à l'état initial.

b - Exprimer le rapport $\frac{[C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]}$ en fonction de pH et de pK_{a1} . Calculer sa valeur.

c - L'évolution de ce mélange est-elle conforme à la prévision de la question précédente?

4⁰) Déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction étudiée.

Mélange	
$V_1 (C_6H_5CO_2H)$	10 mL
$V_2 (C_6H_5CO_2^- + Na^+)$	20 mL
$V_3 (C_5H_5N)$	10 mL
$V_4 (C_5H_5NH^+ + Cl^-)$	20 mL
pH	4,7

Exercice 4:

On considère une solution aqueuse (S) d'ammoniac NH_3 de concentration molaire C . Elle a un $pH = 10,95$.

Le couple (NH_4^+/NH_3) a un $pK_a = 9,2$.

1⁰) Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction de dissociation de l'ammoniac dans l'eau.

2⁰) a - Déterminer les molarités des différentes entités chimiques présentes dans la solution aqueuse (S).

b - En déduire la valeur de la concentration molaire C de la solution (S).

3⁰) Montrer que, en considérant la base très faiblement dissociée, le taux d'avancement final de la réaction

s'exprime par : $\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{K_a}$. Calculer alors la valeur de τ_f .

4⁰) Le pH d'une solution aqueuse de base faiblement dissociée est donnée par : $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C$.

a - Quel est le volume V_e d'eau qu'il faut ajouter à un volume $V = 10 \text{ mL}$ de la solution (S) pour obtenir une solution (S') de $pH = 10,6$?

b - Calculer le taux d'avancement final τ'_f dans la solution (S').

c - En déduire l'effet de la dilution sur la réaction de dissociation de l'ammoniac dans l'eau.



Exercice 5 :

Une solution aqueuse d'hydroxylamine NH_2OH de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 9,5$.

1⁰) a - Montrer que NH_2OH est une base faible.

b - Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple $(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH})$.

2⁰) a - Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction de l'hydroxylamine avec l'eau.

b - Soit τ_f le taux d'avancement final de la réaction. Montrer que : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\tau_f} \cdot \frac{1 - \tau_f}{\tau_f}$.

En considérant la base faiblement dissociée ($\tau_f \ll 1$), déduire l'expression : $\text{pH} = \text{p}K_a - \log \tau_f$.

c - En appliquant la loi de l'électro-neutralité à la solution, montrer que : $\tau_f = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$.

d - En négligeant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{OH}^-]$, établir alors l'expression : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C)$.

3⁰) Calculer la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH})$.

4⁰) Quelle est la valeur de τ_f ? Conclure.

Exercice 6 :

La validité de l'expression du pH d'une solution d'acide dépend de la crédibilité des approximations :

Solution	approximations	Expression du pH
Acide fort	- on néglige $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$) - l'acide est pratiquement totalement dissocié ($\tau_f = 1$)	$\text{pH} = -\log C$
Acide faible	- on néglige $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$) - l'acide faible est faiblement dissocié ($\tau_f \ll 1$)	$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log C$

On considère deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) respectivement d'acide A_1H et A_2H .

Pour différentes concentrations molaires des solutions (S_1) et (S_2), la mesure du pH aboutit au tableau suivant :

Concentration molaire C (mol.L ⁻¹)		5.10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
pH	Solution (S_1)	1,3	2	3	4	5
	Solution (S_2)	3,1	3,4	3,9	4,4	5,2

1⁰) a - Pour la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et à partir des valeurs du pH , vérifier que A_1H est un acide fort et que A_2H est un acide faible.

b - Ecrire l'équation de dissociation de chacun des deux acides A_1H et A_2H dans l'eau.

c - Calculer les valeurs τ_f et τ_f' du taux d'avancement final de la réaction de dissociation de A_2H dans l'eau

lorsque la concentration de la solution (S_2) est respectivement $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C' = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On rappelle que $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$.

En déduire l'effet de la dilution sur la dissociation d'un acide faible dans l'eau.

2⁰) Pour chacune des solutions (S_1) et (S_2), on trace la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$. On obtient le graphe ci-dessous :

a - Associer, en le justifiant, chacune des courbes (a) et (b) à l'acide qu'elle représente.

b - Déterminer, graphiquement, la valeur du pK_a du couple acide-base (A_2H/A_2^-).

c - Déterminer, par le calcul, la valeur du pH de la solution (S_2) lorsque la concentration est $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comparer avec la valeur du pH mesurée.

d - Montrer que, dans ce cas, l'une des approximations reste valable alors que l'autre ne l'est plus.

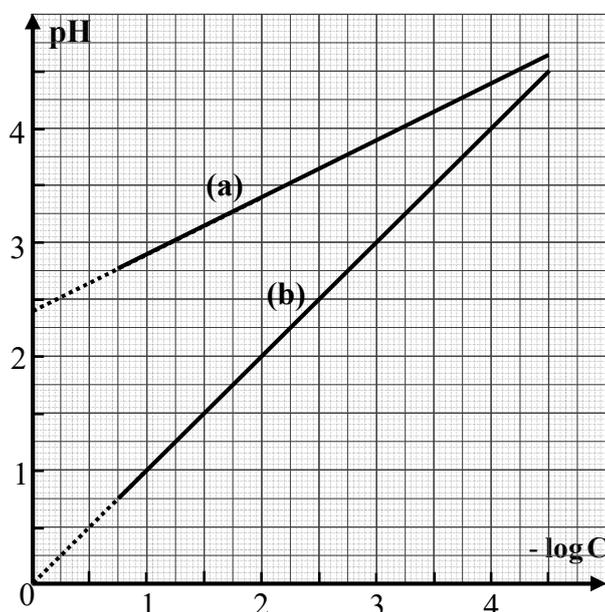
3⁰) Pour la solution (S_2) et lorsque la concentration est $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

a - Recenser les différentes espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse.

b - Calculer la molarité de chacune de ces espèces chimiques.

c - Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_a du couple acide-base (A_2H/A_2^-).

En déduire la valeur du pK_a de ce couple acide-base.



fin de la serie