E. MOKADDEM **2011/2012**

4M

SERIE N°4

(Equilibre acido-basique- pH des solutions aqueuses)

EX N°1

Un mélange d'acide méthanoïque HCOOH , d'acide nitreux HNO_2 , d'ions méthanoate $HCOO^-$ et d'ions nitrite NO_2^- est susceptible d'évoluer suivant une réaction d'équation :

$$HCOO^- + HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH$$

On donne les pka des deux couples acide-bases mis en jeu : HCOOH / $HCOO^-$: $pKa_1 = 3,75$

HNO_2 / NO_2^- : $pKa_2 = 3,30$

Initialement , après mélange , mais avant toute réaction , les concentrations apportées valent :

$[HCOO^-] = [HNO_2] = 0,0200$ mol.L^{-1}

$[NO_2^-] = [HCOOH] = 0,0100$ mol.L^{-1} .

1. Déterminer la constante d'équilibre relative à cette équation.
2. Dans quel sens évolue le système ?
3. Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre
4. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ? justifier.

EX N°2

On dissous de l'acide éthanoïque CH_3COOH dans l'eau , la concentration de la solution obtenue est $C= 10^{-2}$ mol.L^{-1} . Une mesure du pH de cette solution donne pH = 3,4

On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'acide .

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
2. **a-** Après avoir dresser le tableau d'avancement de la réaction , déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque. Conclure.
   b- Déterminer le pKa du couple de l'acide éthanoïque .
3. **a-** Montrer que le taux d'avancement τ ,la constante d'acidité Ka du couple acide-base en question et la concentration C sont reliés par la relation suivante :

$$\frac{\tau^2}{1-\tau} = \frac{Ka}{C}$$

   b- Quelle doit être la valeur C' de C pour que $\tau = 0,5$? Conclure.
   c- Quel volume V_p de la solution de concentration C doit-on introduire dans une fiole jaugée de 1 L pour obtenir une solution de concentration C' ?
   d- déterminer le pH de la solution de concentration C' .

EX N°3

On ajoute dans un bécher contenant un volume $v_1= 20$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2 ; un volume $v_2 = 20$ mL d'une solution contenant $n = 10^{-4}$ mol d'ammoniaque NH_3 . Il se produit la réaction d'équation :

$$H_3O^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

Après le mélange une mesure du pH donne la valeur 2,6 .

Données : $K_{b(NH4+ / NH3)} = 1,6.10^{-5}$

$Ka_{(H3O+ / H2O)} = 1$

$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$

1. Quel est l'acide le plus fort mis en jeu dans cette réaction ? justifier la réponse.

2- Déterminer le taux d'avancement de la réaction. Conclure

3- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction en utilisant les données de l'énoncé. Justifier que cette valeur confirme le résultat de la question 2 .

EX N°4

On dispose d'une solution S d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $C =10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Une mesure de son pH a donné la valeur 3,35.

On négligera dans tout ce qui suit les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'acide

1. **a-** Déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

E.MOKADDEM

b- En déduire si cet acide est fort ou faible.

2. **a-** Déterminer l'expression de la constante d'acidité Ka du couple correspondant à cet acide en fonction de la concentration c et du taux d'avancement τ
   b- Calculer sa valeur et montrer que l'on retrouve le résultat de la première question b)sachant que Ka (H_3O^+ / H_2O) = 1.
3. Etablir l'expression du pH de la solution d'acide éthanoïque en fonction de C et du pka en négligeant la forme dissociée de l'acide devant sa forme non dissociée
   [CH_3COO^-] << [CH_3COOH]
4. On dispose d'un volume V = 10 mL de la solution S .On effectue une dilution au cinquième pour obtenir une solution S_1

Matériel nécessaire à la dilution :

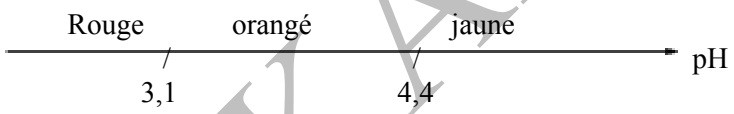
Fioles jaugées de : 100 mL ; 250 mL ; 25 mL
Pipettes jaugées de : 20 mL ; 10 mL ; 5 mL .
Pissette d'eau distillée.

a) Décrire le protocole expérimental de cette dilution en précisant le choix du matériel utilisé.
b) Calculer la valeur pH_1 de la solution S_1
c) En déduire la nouvelle valeur τ' du taux d'avancement. Comparer et conclure.

EX N°5

Le couple acide monochloroéthanoïque-ion monochloroéthanoate $CH_2ClCOOH$ / CH_2ClCOO^- qu'on notera AH / A^- est caractérisé par un pKa égale à 2,9.

1) On a préparé un volume V_o = 10 mL d'une solution aqueuse S_o d'acide monochloroéthanoïque de pH = 2,1 . Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques autre que l'eau que l'on trouve dans cette solution.
2) Déduire des résultats précédents , la concentration molaire C de la solution d'acide monochloroéthanoïque.
3) L'hélianthine est un indicateur coloré acido-basique ayant les caractéristiques suivantes :



a- quelle couleur prend la solution S_o , si on lui ajoute quelques gouttes d'hélianthine ?
b- Quel volume d'eau minimal faut-il ajouter à S_o , pour que sa couleur vire à l'orangé ?

On admet que le pH de la solution est donné par l'expression pH = ½ [pKa – Log (C)]

EX N°6

Soient trois solutions d'acides :A_1H , A_2H et A_3H de concentrations égales $C_1 = C_2 = C_3 = 10^{-2}$ mol.L^{-1} et de pH respectifs : $pH_1 = 2$, $pH_2 = 3,4$ et $pH_3 = 4$.

1) Montrer que A_1H est un acide fort et que A_2H et A_3H sont des acides faibles .
2) Comparer en justifiant la réponse, la force relative des acides A_2H et A_3H .

EX N°7

I- L'éthanoate de sodium **CH_3COONa** est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau . Une solution aqueuse de ce sel de concentration **$C = 2.10^{-2}$ mol.L^{-1}** a un **pH** égal à **8,70** .

1- Ecrire l'équation de la réaction de protonation qui accompagne la dissociation de ce sel.

2- Déterminer le taux d'avancement de cette réaction et en déduire que l'ion éthanoate CH_3COO^- est une base faible. On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de la réaction de protonation

3- En tenant compte des résultats de la question précédente établir l'expression de la relation liant le pKa du couple acido-basique auquel appartient l'ion CH_3COO^- , la concentration C et le pH de la solution .Calculer alors le pKa. *on prendra $K_e = 10^{-14}$*

II- On souhaite retrouver la valeur du pKa précédent avec plus de précision ; pour cela on prépare plusieurs solutions d'éthanoate de sodium de concentrations différentes et on mesure leur pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

solution	**S_o**	**S_1**	**S_2**	**S_3**	**S_4**
C (mol.L^{-1})	10^{-1}	5.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}	10^{-3}
-logC	1	1,3	2	2,3	3

E.MOKADDEM

pH	8,9	8,7	8,4	8,2	7,9

1- Tracer la courbe décrivant les variations du pH en fonction de – log C .
Echelle : 1 unité de pH ⟶ 1cm

1 unité de – log C ⟶ 5cm

2- L'allure de la courbe obtenue est-elle en accord avec l'expression du pH obtenue à la question **3** de la partie **I** ? Justifier la réponse.

3- Déduire à partir de la courbe la valeur précise du pKa.

EX N°8

On considère trois solutions basiques, de même concentration C =10^{-2} mol L^{-1}.
Les pH de ces solutions, mesurés à 25° 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 Ka du couple B_2H^+/ B_2 est égal à 6,3 .10^{-10}

3- Le pKa du couple BH^+/ B peut s'écrire : pKa = pH + log [BH^+] / [B]

a- Déduire l'expression du pH d'une solution aqueuse de base faible en fonction de sa concentration initiale C , de son pKa et du pKe (On suppose que [B] = C pour une base faiblement ionisée) .

b- Calculer les pka des couples B_1H^+/ B_1 et B_2H^+/ B_2 montrer que l'on retrouve le résultat de la question **1-c**.

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 pKa correspondant seraient-elles modifiées ? Si oui, que deviennent les nouvelles valeurs .

EX N°9

(S) est une solution d'acide éthanoïque de concentration C . L'équation de la réaction relative à la mise en solution de cet acide faible dans l'eau est :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

1) Etablir que le pH de la solution (S) , sa concentration C et le pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^- vérifient la relation suivante :

$$pH=\frac{1}{2}(pka - \log C)$$

On tiendra compte des deux approximations suivantes :

- Les ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau pure sont négligeables devant ceux provenant de l'acide au cours de sa mise en solution.
- L'acide est faiblement dissocié.

2) On dispose du matériel et des solutions suivants :

- Des fioles jaugées de 100 mL.
- Des béchers.
- Des pipettes jaugées de 1 mL , 2 mL , 10 mL , 20 mL et une pipette graduée de 5 mL
- Une solution (S_0) d'acide éthanoïque de concentration $C_0 = 5.10^{-2}$ mol.L^{-1} .
- De l'eau distillée .
- Un pH-mètre au $1/10^{ème}$

On se propose de préparer , à partir de (S_0) , quatre solutions (S_1) , (S_2) , (S_3) et (S_4) diluées de volume 100 mL chacune.

E.MOKADDEM

Le tableau suivant donne , entre autres , les valeurs du pH mesuré pour chacune des solutions préparées .

solutions	(S_0)	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)
C ($mol.L^{-1}$)	5.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-3}
- log C	1,3	2,0	2,3	2,7	3,0
Prélèvement v (mL)		20	10		2
pH	3,1	3,4	3,6		3,9

a- Déterminer la valeur du prélèvement v à effectuer à partir de (S_0) pour préparer les 100 mL de la solution (S_3). Décrire le mode opératoire permettant d'effectuer cette dilution en choisissant la verrerie la plus adéquate et qui nécessite le minimum d'opérations.

b- Tracer la courbe pH = f(- log C) . Déduire de cette courbe la valeur du pH de la solution (S_3) et celle du pKa .

EX N°10

1. Le tableau ci-dessous indique le pH de quatre solutions S_1, S_2, S_3 et S_4, préparées à partir de deux solutions de deux acides A_1H et A_2H de concentrations respectives C_1 et C_2.
S_3 et S_4 sont respectivement des solutions diluées au 1/10 de S_1 et S_2.

	S_1	S_2	S_3	S_4
pH	2.3	1.5	2.9	2.5

1.1 Montrer, à partir du tableau, que l'un des deux acides est fort.

1.2. Déterminer la concentration de cet acide .

2. L'acide faible utilisé est l'acide monochloroéthanoïque $CH_2ClCOOH$ de concentration $C = 2{,}5.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ et de pH =2,3 .

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cet acide avec l'eau.

2.2. Déterminer la concentration de toutes les espèces chimiques autres que l'eau présentes dans cette solution et en déduire la constante d'acidité K_a du couple acide/base mis en jeu.

2.3. Calculer le taux d'avancement τ avant et après dilution. Comparer et conclure.

3. On prélève 0,50 mL de l'acide monochloroacétique de concentration $2{,}5.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ que l'on verse dans une fiole jaugée de 2 L et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

3.1. Calculer la concentration de la solution diluée.

3.2. Le pH de la solution diluée vaut 5,2. Quel serait le pH d'une solution d'acide fort de même concentration? Conclure.

EX N°11

La pyridine est une base de formule C_6H_5N . Une solution aqueuse de pyridine a une concentration $C = 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ et un pH = 8,6 . Dans tout ce qui suit , on supposera que les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables.

1) Ecrire l'équation de la réaction de la pyridine avec l'eau.

2) Montrer qu'il s'agit d'une base faible.

3) a- Rappeler l'expression simple reliant le pH , le pKa du couple acide/base considéré , pK_e et la concentration C d'une solution de base faible en précisant l'approximation utilisée.

b- En déduire le pKa du couple acide-base auquel la pyridine appartient.

4) On fait réagir la pyridine sur un acide noté AH dont le pKa est noté pKa_1

a- Ecrire l'équation de la réaction et déterminer sa constante d'équilibre en fonction du pKa du couple acide-base auquel la pyridine appartient et pKa_1 .

b- Déterminer la valeur maximale de pKa_1 pour que la réaction soit totale.

EX N°12

On considère une solution aqueuse d'un acide faible noté AH de concentration C et caractérisé par son pKa . On supposera dans tout ce qui suit que les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables devant ceux provenant de l'acide.

1) Après avoir écrit le tableau d'avancement de la réaction de cet acide avec l'eau , établir l'expression simple reliant le pH de la solution , sa concentration C et le pKa , si on suppose que l'acide est faiblement ionisé : $[A^-] << [AH]$.

2) Une solution S_0 d'acide éthanoïque CH_3COOH (pKa = 4,8) a un pH = 2,9 .

E.MOKADDEM

a- Déterminer sa concentration C_0 en supposant qu'il est faiblement ionisé.

b- Déterminer le volume v_e d'eau qu'il faudrait ajouter à un volume v = 80 mL de la solution S_0 pour augmenter son pH de 0,2 unité. On supposera que l'acide est toujours faiblement ionisé.

c- Déterminer le taux d'avancement de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau avant et après dilution. Comparer et conclure.

4) Au cours d'une séance de TP , un professeur demande à ses élèves d'effectuer une dilution de la solution S_0 (pH= 2,9) pour obtenir une solution S de concentration $C=\frac{C_o}{n}$; n étant un entier et souhaite prévoir le pH de la solution diluée en utilisant la relation simple de la première question.

a- Exprimer , dans le cas général , le rapport $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ en fonction du pH et du pKa

b- En déduire le pH maximal pour que la relation simple de la première question reste valable, en admettant qu'un acide est faiblement ionisé si $[A^-] < 0,05.[AH]$

c- Déterminer alors la valeur maximale de n .

EX N°13

On dispose de 4 solutions aqueuses de bases notées S_1 ,S_2 , S_3 et S_4 .
S_3 est obtenue par dilution au dixième de S_1.
S_4 est obtenue par dilution au dixième de S_2.
Le pH des 4 solutions est donné dans le tableau suivant :

solutions	S_1	S_2	S_3	S_4
pH	12	11,1	11	10,6

Dans tout ce qui suit , on supposera que les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables devant ceux provenant de la base.

1) a) Rappeler l'expression du pH d'une base forte en fonction de sa concentration.

b) Montrer alors que la solution S_1 contient une base forte.

c) Déterminer la concentration C_1 de cette solution.

2) La solution S_2 contient une base faible , l'ammoniaque NH_3 , le pka du couple acide/base correspondant vaut pka = 9,2 .

a) Déterminer la concentration molaire des espèces autre que l'eau présentes dans S_2.

b) En déduire la concentration C_2 de la solution S_2.

3) Calculer les taux d'avancement finaux τ_2 et τ_4 de l'ionisation de NH_3 dans S_2 et dans S_4. Comparer et conclure.

4) a) Montrer que pour une base faible , faiblement ionisée, le taux d'avancement final τ s'exprime en fonction de la concentration C et de la constante de basicité K_b de la manière suivante : $\tau=\sqrt{\frac{K_b}{C}}$.

b)En déduire l'expression du taux d'avancement final τ_n après une dilution au $n^{ème}$ en fonction de n et τ

c) Déterminer alors n pour doubler le taux d'avancement final τ .

EX N°14

On considère trois béchers notés A , B et C contenant un égal volume v = 20 mL d'une solution aqueuse d'acide de même concentration $c = 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
La mesure du pH de chacune des solutions a donné les valeurs suivantes :

Béchers	A	B	C
pH	3,4	2	3,1

On supposera dans tout ce qui suit que les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables devant ceux provenant de l'acide .

1) Montrer que l'un des acides est fort et les autres sont faibles.

E.MOKADDEM

2) **a)** classer les acides faibles par force croissantes.

b) En déduire l'acide introduit dans chaque bécher sachant que les trois acides appartiennent aux couples acide-bases suivants :

HCl/Cl^- : HCl étant un acide fort.

CH_3COOH /CH_3COO^- : $pKa_1 = 4,8$

$C_6H_5COOH/ C_6H_5COO^-$: $pKa_2 = 4,2$

3) Si on suppose que de plus , les deux acides faibles sont faiblement ionisés, établir que leur pH vérifie l'expression : $pH = \frac{1}{2}(pka - \log C)$; on raisonnera sur un couple AH /A^-.

4) on souhaite égaliser les pH des trois solutions en ajoutant de l'eau distillée dans deux des béchers parmi A , B ou C.

a) Dans quels béchers , doit-on ajouter de l'eau distillée ? justifier.

b) Quel volume d'eau doit-on verser dans chaque bécher pour atteindre ce but ? on supposera les formules simples reliant le pH et la concentration sont valables.

<u>EX N°15</u> (bac contrôle 2009)

Toutes les expériences sont réalisées à la température **25°C**. La mesure du **pH** d'une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH de volume **V = 0,1 L** et de concentration $C = 10^{-2}$ mol.L^{-1} donne **3,13** ; celle du **pH** d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH de même volume **V** et de même concentration **C** que la première donne **3,4**.

1. Montrer que l'acide benzoïque et l'acide éthanoïque sont des acides faibles.

2. **a)** Ecrire l'équation de la réaction de chacun de ces acides avec l'eau.

b) Donner les couples acide-base mis en jeu dans chaque réaction.

3. **a)** Calculer pour chaque réaction, l'avancement maximal x_m et l'avancement final x_f.

b) Montrer que la constante d'acidité K_a s'exprime en fonction de la concentration **C** et du taux d'avancement final τ_f par $K_a = \frac{C\tau_f^2}{1-\tau_f}$ et calculer les **pKa** des couples acide-base mis en jeu respectivement par l'acide benzoïque et l'acide éthanoïque.

c) Comparer les forces des acides C_6H_5COOH et CH_3COOH et montrer que le résultat trouvé est prévisible.

E.MOK