

**SERIE ACADEMIQUE SUR ACIDE FAIBLE-BASE FAIBLE**

**EXERCICE 1:**

1. Une solution aqueuse  $S_1$  d'un acide carboxylique RCOOH de concentration molaire volumique  $0,01\text{mol/L}$ , a un pH égal à  $2,9$ .
  - 1.1. Préciser (justification à l'appui), la force de l'acide.
  - 1.2. Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha_1$  de RCOOH dans  $S_1$ .
  - 1.3. Avec de l'eau, on dilue 10 fois un volume de  $S_1$  de façon à obtenir une solution  $S_2$  de  $\text{pH} = 3,4$ . Calculer le coefficient d'ionisation  $\alpha_2$  de RCOOH dans la solution  $S_2$  et conclure.
  - 1.4. Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'acide avec l'eau et montrer qu'on pouvait prévoir qualitativement la conclusion de 1.3.
2. A  $20\text{cm}^3$  de  $S_1$ , on ajoute  $40\text{cm}^3$  d'une solution de RCOONa de concentration  $0,01\text{mol/L}$ . Le mélange obtenu a un pH égal à  $4,1$ .
  - 2.1. Calculer la concentration molaire volumique des espèces chimiques présentes en solution.
  - 2.2. Calculer la constante d'acidité du couple RCOOH/RCOO<sup>-</sup> et en déduire son pKa.
  - 2.3. Déterminer la formule et le nom de l'acide carboxylique utilisé. On donne les valeurs des pKa des couples auxquels appartiennent les acides : acide dichloroéthanoïque (pKa = 1,3) ; acide méthanoïque (pKa = 3,8) ; acide benzoïque (pKa = 4,2).

**EXERCICE 2:**

1. On considère une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_a = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ .
  - 1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
  - 1.2. Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme :  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_a)$ . Calculer sa valeur. On admettra que la solution d'acide n'est ni trop diluée ni trop concentrée.
  - 1.3. Calculer le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide éthanoïque dans cette solution.

**EXERCICE 3:** Donnée :  $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

On considère une solution d'ammoniac de concentration  $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
2. Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme :  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_b)$ .
3. Calculer sa valeur. On admettra que la solution d'ammoniac n'est ni trop diluée ni trop concentrée.
4. Calculer le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'ammoniac dans cette solution.

**EXERCICE 4:**

On prélève  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ; on ajoute un volume variable  $V$  d'eau distillée.

1. Proposer un montage pour réaliser cette expérience.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
3. Soit  $C$  la nouvelle concentration de la solution. Etablir la relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $V_0$  et  $V$ .
4. on mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de  $V$ .

V(mL)	0	10	20	40	60	90
pH	3,37	3,52	3,61	3,72	3,80	3,87
C						
pC= -logC						

- 4.1. Compléter le tableau. Tracer la courbe  $\text{pH} = f(-\log C)$  et en déduire l'équation de la courbe obtenue.
- 4.2. Mettre cette équation sous la forme  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{constante} + \text{pC})$ .  
En déduire la valeur du pKa du couple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et la constante d'acidité Ka.

**EXERCICE 5:**

Une solution aqueuse d'acide 2-bromopropanoïque noté HA1 de concentration molaire  $C = 5.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 2,2$ . Une solution aqueuse d'acide 3-bromopropanoïque noté HA2 de même concentration molaire que la solution précédente a un  $\text{pH} = 2,7$ .

1. Ecrire les équations-bilan relatives aux actions des deux acides sur l'eau.
2. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans chaque solution.
3. Calculer les coefficients de dissociation  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des deux acides HA1 et HA2 dans les solutions étudiées. La comparaison des valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  suffit-elle pour classer les acides HA1 et HA2 suivant leur force ? Justifier la réponse.
4. Calculer  $\text{pK}_A1$  et  $\text{pK}_A2$  relatifs aux deux couples.
5. On donne le tableau suivant à compléter :

Acides	Acide propanoïque	Acide 2,2-dibromopropanoïque	Acide 2,3-dibromopropanoïque	HA <sub>1</sub>	HA <sub>3</sub>
pKa	4,9	1,5	2,2	.....	.....

Classer, par force croissante, les cinq acides. En déduire l'influence sur leur force :

- du nombre d'atomes de brome dans la molécule ;
- de la position des atomes de brome dans la molécule.

**EXERCICE 6:**

Les esters jouent un rôle important dans la chimie des parfums et dans l'industrie alimentaire car ils possèdent une odeur florale ou fruitée. La transpiration de l'être humain contribue à la disparition de l'odeur du parfum.

1. Ecrire, à l'aide de formules générales, l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse d'un ester. Justifier alors brièvement l'altération de l'odeur du parfum par la sueur.
2. Au laboratoire on étudie l'hydrolyse d'un ester. Une méthode de contrôle de la réaction consiste à mesurer le pH du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers. Dire comment évolue le pH du milieu réactionnel en fonction du temps.
3. A une date donnée, la mesure du pH donne  $\text{pH} = 2,6$  et à cette date la concentration molaire volumique de l'acide formé est  $C = 6,25.10^{-3} \text{mol.l}^{-1}$ . L'acide sera noté AH et sa base conjuguée A-. Montrer que l'expression du  $\text{pK}_a$  du couple acide- base associé à cet acide est donné par la relation :  $\text{pK}_a = 2 \text{pH} + \log (C_a - 10^{-\text{pH}})$ . En déduire la valeur du  $\text{pK}_a$ .
4. L'acide AH est dérivé d'un acide carboxylique RCOOH par remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe alkyle R par un atome de chlore.
  - 4.1. Sachant que la masse molaire moléculaire de l'acide vaut  $M = 108,5 \text{g.mol}^{-1}$ , déterminer sa formule brute.
  - 4.2. La molécule de l'acide possède un carbone asymétrique ; donner alors la formule semi développée de l'acide.  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{g.mol}^{-1}$ .

**EXERCICE 7:**

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration molaire volumique  $C_a = 5,0.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ . (On posera  $\text{pC}_a = - \log C_a$  et  $C_a = 10^{-\text{pC}_a}$ ). La constante d'acidité de cet acide est  $K_a = 6,31.10^{-5}$ .

1. Calculer le  $\text{pK}_a$  de cet acide ainsi que le  $\text{pC}_a$ .
2. En considérant que la quantité de matière d'ions  $\text{OH}^-$  présents est négligeable devant celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  d'une part et puis d'autre part  $C_a$  très grande devant  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , Montrer que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$  ; en déduire l'expression du pH de la solution et le calculer.
3. Définir le degré d'ionisation d'un acide. Le calculer pour la solution d'acide benzoïque.
4. On considère, de façon plus générale, un acide de formule AH, de concentration molaire volumique  $C_a$  et de constante d'acidité  $K_a$ .
  - 4.1. En posant  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , établir l'équation :  $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$
  - 4.2. Dans le cas où la concentration est très inférieure à  $K_a$  ( $\frac{C_a}{K_a} \ll 1$ ), montrer que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$  et en déduire une expression simple du pH. Que vous suggère ce résultat ?
  - 4.3. Dans le cas inverse ( $\frac{C_a}{K_a} \gg 1$ ), montrer que :  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_a)$ . Conclure. **(D'après Bac CE 1988)**