

CHIMIE :Toutes les solutions sont prises à 25°C. $K_e = 10^{-14}$ **Exercice n°1 : (4pts)**On considère deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de même concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:(S_1) est une solution de bromure d'hydrogène (HBr) de $\text{pH}_1 = 2,3$.(S_2) est une solution d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) de $\text{pH}_2 = 3,2$.1°) Etude de la solution (S_1) :

- Etablir l'expression du pH d'une solution d'un acide fort AH en fonction de sa concentration molaire C, en indiquant l'approximation utilisée.
- Montrer que HBr est un acide fort.
- Le volume de la solution (S_1) est $V_1 = 40 \text{ mL}$. On dilue cette solution 5 fois. Déterminer le pH'_1 de la solution (S'_1) obtenue.
- Déterminer la quantité de matière d'ions H_3O^+ contenue dans chacune des solutions (S_1) et (S'_1).
Confirmer alors le résultat de la question b.

2°) Etude de la solution (S_2) :

- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique relatif à la réaction de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ avec l'eau.
 - Exprimer le taux d'avancement final τ_f de cette réaction en fonction de pH_2 et C en précisant l'approximation utilisée. Calculer sa valeur.
 - Calculer la concentration molaire de chacune des entités présentes dans (S_2) autres que l'eau. Déduire la valeur du pK_a du couple auquel appartient l'acide benzoïque.
- 3°) On prélève un volume V_p de la solution (S_2) que l'on dilue 10 fois pour obtenir 100 mL d'une solution (S'_2) de $\text{pH}'_2 = 3,7$.
- Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau dans (S'_2).
 - Quel est l'effet de cette dilution sur l'ionisation de l'acide benzoïque ?

Exercice n°2 : (3pts)On considère trois solutions aqueuses (S_A) ; (S_B)et (S_C) de même concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

La mesure du pH de chacune des solutions prises dans un ordre quelconque donne les valeurs suivantes :

$$\text{pH}_1 = 2 \quad ; \quad \text{pH}_2 = 12 \quad ; \quad \text{pH}_3 = 10,6$$

- Attribuer à chaque solution le pH correspondant. Justifier la réponse.
- On mélange un volume $V_1 = 15 \text{ mL}$ de la solution de HCl avec un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ de la solution de NaOH.
 - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit et montrer qu'elle est totale.
 - Calculer le pH de ce mélange.
- On dose un volume $V_B = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration C_B avec la solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne les deux couples de valeurs suivants :

V_A (mL) volume d'acide versé	0	8
pH (du contenu du b�cher)	11,6	7

- Donner un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce dosage.
- Définir l'équivalence acido basique. Déduire la valeur de C_B .
- Le volume V_B de la solution de NaOH qu'on a dosé est préparé à partir d'un volume V_p de la solution (S_C) par dilution. Calculer le volume d'eau ajouté.

Exercice N° : 1 (3 points)

- Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse (S_A) d'un monoacide fort AH de concentration molaire C. préciser la (ou les) approximation(s) effectuée(s).
- Appliquer cette expression pour déterminer la valeur du pH d'une solution (S_A) d'acide fort de concentration $C = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Sachant que cet acide est le chlorure d'hydrogène HCl dissout à l'état gaz dans l'eau et que le volume de la solution (S_A) est $V = 200 \text{ mL}$, déterminer le volume V_{HCl} de gaz HCl dissout dans l'eau pour préparer cette solution. On donne : $V_{\text{Molaire gazeux}} = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
- On prend un volume $V_1 = 25 \text{ mL}$ de la solution (S_A) et on y ajoute 75 mL d'eau. Déterminer la valeur pH' du pH de la nouvelle solution (S'_A) ainsi obtenue.

Exercice N° : 2

(4 points)

On donne : K : 39 g.mol^{-1} O : 16 H : 1

A / - L'hydroxyde de potassium (potasse) KOH est une monobase forte.

On fait dissoudre dans l'eau, une masse $m = 0,42 \text{ g}$ d'hydroxyde de potassium. On obtient ainsi une solution (S_B) de volume $V = 300 \text{ mL}$.

- 1- Déterminer la concentration C_B de cette solution et calculer la valeur de son pH.
- 2- On dilue 10 fois la solution (S_B). On obtient une solution (S'_B) de potasse de concentration $C'_B = \frac{C_B}{10}$. Montrer que le pH de la solution obtenue est $\text{pH}' = \text{pH} - 1$
- 3- Trouver l'expression de $\Delta\text{pH} = (\text{pH}' - \text{pH})$ de la variation du pH suite à la dilution n fois de la solution (S_B) initiale.

B / - On prélève un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ de (S_B) de concentration C_B qu'on verse dans un bêcher, puis on y ajoute un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ d'une solution (S_A) d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) (acide fort) de concentration $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- Ecrire l'équation simplifiée de la réaction chimique ainsi réalisée.
- 2- Montrer que le mélange final (S) est *basique*. Déterminer $[\text{OH}^-]$ dans ce mélange.
- 3- Calculer le pH_f *final* de la solution mélange (S).

On prépare une solution aqueuse (S_1) d'acide nitrique HNO_3 (acide fort) de volume $V_1 = 0,5 \text{ L}$ et de concentration $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

- 1a) Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- b) Préciser les couples acide base mis en jeu au cours de cette réaction.
- 2°) a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système en utilisant l'avancement volumique
- b- Etablir l'expression du pH de la solution. Calculer sa valeur pour (S_1)
- 3°) On prélève un volume $V_0 = 25 \text{ ml}$ de (S_1) et on lui ajoute un volume d'eau pure V_{eau} on obtient une solution (S_2) de volume V_2 . Sachant que le pH a varié de 0,6 , déterminer en justifiant la réponse
 - a- le pH' de la solution S_2
 - b- le volume d'eau ajouté V_{eau} .

Exercice n°1: (3,5) Toutes les solutions ne sont pas trop diluées.

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

(S_1) est une solution d'acide fort, de concentration molaire C_1 , a un $\text{pH}_1 = 1,80$.(S_2) est une solution d'acide faible, de concentration molaire C_2 , a un $\text{pH}_2 = 2,15$.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 d'un monoacide fort AH de concentration initiale C est donné par la relation $\text{pH} = - \log C$.
- b- En déduire la variation de pH ($\Delta \text{pH} = \text{pH}(S') - \text{pH}(S)$) qui accompagne la dilution n fois d'une solution d'un monoacide fort en fonction de n.
- c- Sachant que $\text{pH}'_1 = \text{pH}'_2 = 2,5$. Montrer que $n=5$ puis calculer C_1 .
- 2) (S_2) est une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$. Le pK_a du couple correspondant à cette acide = 4,2
 - a- Ecrire l'équation de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.
 - b- Calculer les concentrations des entités chimiques présentes dans la solution (S_2) autres que l'eau;
 - c- Déduire la valeur de la concentration C_2 puis calculer C_2 .
- 3) Calculer le taux d'avancement final τ_f et τ'_f avant et après cette dilution. Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'ionisation de cet acide ?

Exercice n°2 : (3,5)

On dose un volume $V_A = 10\text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A par une solution aqueuse de soude (NaOH) de concentration molaire $C_B = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour différentes valeurs du volume V_B de la base ajoutée, on mesure le pH de la solution, on obtient la courbe de la figure-1 :

- 1) Donner un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé.
- 2) Ecrire l'équation simplifiée de la réaction qui a lieu dans le mélange au cours du dosage et montrer qu'elle est totale.
- 3) a- Définir l'équivalence acido-basique.
b- Déterminer graphiquement la valeur de pH_E à l'équivalence.
c- Justifier qualitativement le caractère de la solution obtenue à l'équivalence.
- 4) a- Déterminer la concentration initiale C_a de la solution d'acide.
b- Confirmer le résultat obtenu d'après le pH initial.
- 5) Calculer les concentrations des entités autres que l'eau présentes dans la solution quand $\text{pH} = 2$.
- 6) Afin que l'électrode du pH-mètre trompe mieux dans la solution on ajoute 50 mL d'eau aux 10 mL de la solution d'acide chlorhydrique à doser et on recommence les mesures effectuées au cours de ce dosage par la même solution de soude :
* Les coordonnées du point d'équivalence vont-elles changer ? Justifier.
* Calculer la nouvelle valeur du pH initial.

Exercice 1 : (4 points)

On considère une solution aqueuse d'un acide AH de concentration C et de $\text{pH} < 6$.

1 / a / Reproduire et compléter le tableau descriptif d'évolution.

équation de la réaction		$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$		
état	avancement volumique y	quantité de matière en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
initial $t=0$				
final t_f				

b / Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = y_f$ et déduire l'expression du taux d'avancement final τ_f en fonction du pH et de la concentration C de la solution.

c / Appliquer la loi d'action de masse à la réaction étudiée et montrer que la constante d'acidité K_a peut s'écrire sous la forme $K_a = \frac{\tau_f^2 C}{1 - \tau_f}$

2 / On prépare à partir de deux acides $A_1\text{H}$ et $A_2\text{H}$ les deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) :

(S_1)	$A_1\text{H}$	$C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{pH}_1 = 2$	τ_{f1}
(S_2)	$A_2\text{H}$	$C_2 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{pH}_2 = 3,4$	τ_{f2}

d / Comparer la force des acides $A_1\text{H}$ et $A_2\text{H}$. Justifier la réponse.

b / Calculer τ_{f1} et τ_{f2} . Déduire la nature fort ou faible de chaque acide.

• / Ecrire l'équation d'ionisation de $A_1\text{H}$ et de $A_2\text{H}$ dans l'eau.

3 / a / Montrer que le pH d'une solution d'un acide fort de concentration $C > 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est donné par la relation : $\text{pH} = -\log C$.

b / Calculer le pH d'une solution (S'_1) obtenue en mélangeant 10 mL de (S_1) avec 10 mL d'eau.

c / Quel est l'effet de la dilution d'une solution d'un acide fort sur le pH de la solution et sur l'ionisation de cet acide.

Exercice 2 : (3 points)

On donne $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

1 / On considère une solution aqueuse (S_0) d'une base (B).

a / Reproduire et compléter le tableau descriptif d'évolution.

équation de la réaction		$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{BH}^+$		
état	avancement volumique y	quantité de matière en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
initial $t=0$				
final t_f				

b / Montrer pour une solution aqueuse que $[OH^-] = 10^{pH - pK_e}$.

c / Montrer que le pH d'une solution aqueuse d'une base forte et de concentration $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ est donné par $pH = pK_e + \log C$.

d / La concentration de la solution (S_0) est $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et son $pH = 12$; la base (B) utilisée est-elle faible ou forte ?

2 / a / A partir de $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_0) on a préparé les solutions (S_1), (S_2) et (S_3). Compléter le tableau :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
C en mol.L^{-1}	$C_1 = 10^{-3}$	$C_2 = 5 \cdot 10^{-4}$	$C_3 = 10^{-4}$
rapport de dilution $n = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0}$			
V_{eau} volume d'eau ajouté en mL			
pH			

b / En utilisant le matériel parmi la liste suivante : des fioles de : 50 mL ; de 100 mL et 250 mL et des pipettes jaugées de : 1 mL ; 10 mL et 20 mL ; décrire le protocole utilisé pour préparer la solution (S_4).

Exercice n°1

On considère deux solutions aqueuses de même concentration molaire C.

- (S_1) est une solution d'une base (B_1) de $pH = 12$.

- (S_2) est une solution d'une base (B_2) de $pH = 10$.

1° a- Déterminer les concentrations molaires des ions hydroxyde OH^- dans chaque solution.

b- Comparer alors les forces des deux bases (B_1) et (B_2).

2° Sachant que la concentration est $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Montrer que B_1 est une base forte et que B_2 est faible.

b- Sachant que la base (B_2) est faiblement dissocié, montrer que le pH de sa solution

$$\text{s'écrit } pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C).$$

c- Déterminer les concentrations des espèces chimiques autres que l'eau présentes dans la solution (S_2).

d- Déterminer la valeur de K_a du couple B_2H^+ / B_2 .

3° Par dilution successif de la solution (S_2) on trace la courbe $pH = f(\log c)$ de la figure ci-dessous.

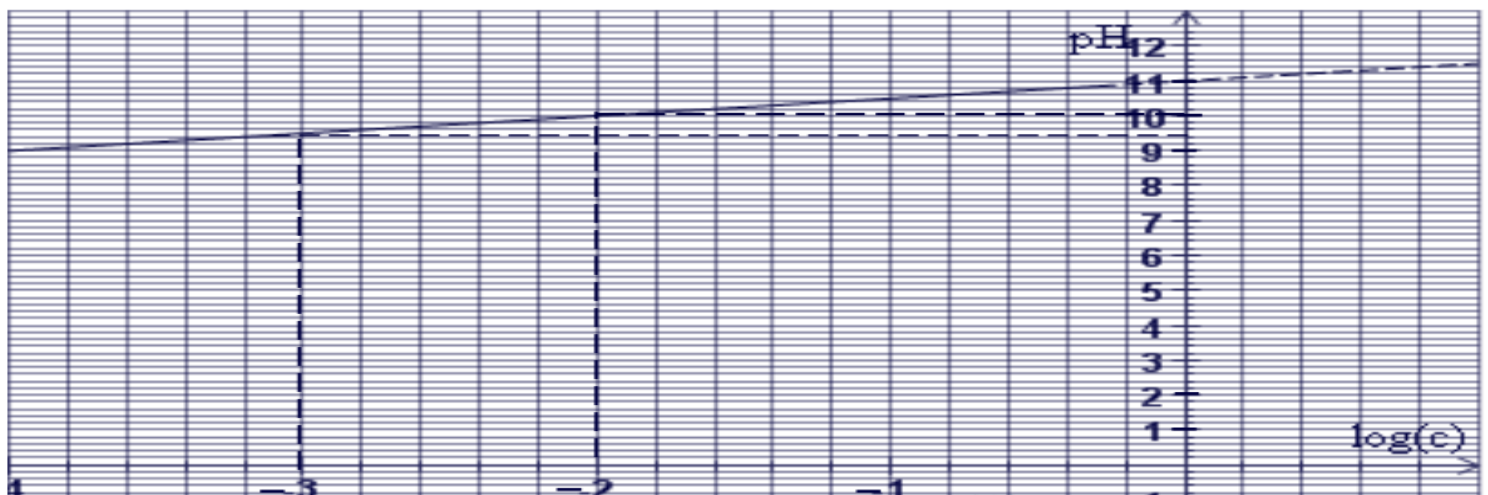
a- Déterminer l'équation de la courbe.

b- Déduire la valeur de pK_a du couple B_2H^+ / B_2 .

c- * Montrer que le taux d'avancement final de la réaction de dissociation de la base B_1 dans l'eau

$$\text{est } \tau_f = \frac{10^{pH - pK_e}}{C}.$$

* Calculer τ_f et τ'_f respectivement pour $c = 10^{-2}$ et $c = 10^{-3}$. Conclure.



Chimie

Exercice n° 2

(05)

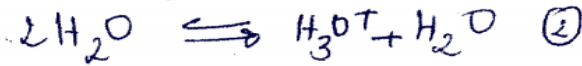
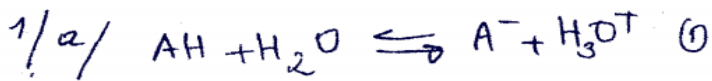


Tableau descriptif:

Eq. RCR: $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$					
Etat	A.V	concentration (mol/L)			
t=0	0	excès	0	0	10^{-7}
t _g	$\frac{y}{6}$	exc	$\frac{y}{6}$	$\frac{y}{6}$	10^{-pH}

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_0 + [H_3O^+]_{(2)}$$

$$= [A^-] + [OH^-]$$

on $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

(pH < 6): on néglige les concentrations des ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant celles des ions provenant de l'acide

$$\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$$

on $[H_3O^+] = [A^-] = \frac{y}{6}$

$$C_g = \frac{y}{y_{max}} \quad \text{on } y_{max} = C$$

$$\Rightarrow C_g = \frac{y}{C} \Rightarrow y = C \cdot C_g$$

$$\Rightarrow C_g = \frac{y}{C} \Rightarrow y = C \cdot C_g$$

on AH est acide fort si $C_g = 1$

on $\frac{y}{6} = C$ (24)

on déduit alors qu

$$[H_3O^+] = C \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log C$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = -\log C}$$

b) pour (Si) $pH = -\log C$

$$= -\log 5 \cdot 10^{-3}$$

$$= 2,3$$

on $pH(Si) = 2,3 \Rightarrow pH(Si) = -\log C$

on HBr est un acide fort.

c/ Après dilution

$$C' = \frac{C}{5} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5} = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\Rightarrow pH_1 = -\log C' = -\log 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH_1 = 3}$$

d) Avant la dilution

$$n(H_3O^+) = C V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \times 40 \cdot 10^{-3}$$

$$= 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Après la dilution

$$n'(H_3O^+) = C' V_1' = \frac{C}{5} \times 5 V_1 = C V_1$$

$$= 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

la quantité de matière d'ion H_3O^+ ne varie pas au cours de la dilution \Rightarrow la dilution n'a pas d'effet sur la dissociation de l'acide. HBr \Rightarrow HBr est un acide fort ce qui confirme le résultat de la partie (b).

2/c/

06

Eq. 2^{ci} : $C_6H_5CO_2H + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H_3O^+$

Etat	A.V	concentration (mol.L ⁻¹)			
t=0	0	C	excès	0	$10^{-\frac{pH_0}{2}}$
t _f	y _f	C - y _f	excès	y _f	10^{-pH_2}

b) $[H_3O^+] = [H_3O^+]_{eau} + [H_3O^+]_{acide}$
 $= [OH^-] + [C_6H_5CO_2^-]$

$pK_a = 3,2 < 6$ on néglige la concentration de ion provenant de l'ionisation propre de l'eau
 $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$

$\Rightarrow [H_3O^+] = [C_6H_5CO_2^-] = y_f$

$\alpha_f = \frac{y_f}{y_{max}} \quad \begin{cases} y_{max} = C \\ y_f = [H_3O^+] = 10^{-pH_2} \end{cases}$

donc $\alpha_f = \frac{10^{-pH_2}}{C}$

AN $\alpha_f = \frac{10^{-3,2}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,126$

c/ $[C_6H_5CO_2^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH_2} = 10^{-3,2} \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow [C_6H_5CO_2^-] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

+ $[C_6H_5CO_2H] = C - y_f = C - C \alpha_f$

$[C_6H_5CO_2H] = C(1 - \alpha_f)$
 $= 5 \cdot 10^{-3} (1 - 0,126)$
 $= 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]}$
 $(6,3 \cdot 10^{-4})^2 = 9,08 \cdot 10^{-5}$
 $4,37 \cdot 10^{-3}$

$pK_a = -\log \frac{9,08 \cdot 10^{-5}}{4,37 \cdot 10^{-3}}$
 $pK_a = 4,106$

3) a/ $\alpha_f = \frac{10^{-pH_2}}{C} = \frac{10^{-10,4}}{10 \cdot 10^{-3,7}}$
 $= \frac{10 \cdot 10^{-3,7}}{5 \cdot 10^3} \approx 0,4$

b/ $\alpha_f > \alpha_f \Rightarrow$ la dilution augmente le taux d'ionisation jusqu'à la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau
 \Rightarrow la dilution favorise la dissociation de l'acide benzoïque.

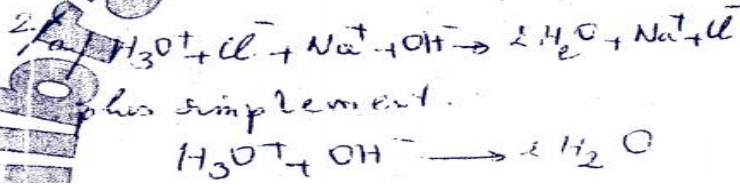
Exercice 2

(07)

$\frac{1}{2}$ HCl est un acide fort d'où
 $pH(S_B) = -\log c = -\log 10^{-2} = 2$
 $\Rightarrow pH(S_B) = pH_2$

$NaOH$ est une base forte d'où
 $pH(S_C) = pK_e + \log c = 14 + \log 10^{-2} = 12$
 $\Rightarrow pH(S_C) = pH_2$

Par suite $pH_3 = pH(S_A)$



D'après la réaction de masse

$$K = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

$\Rightarrow K > 10^4$: la R^{ca} est totale

b/

E.g. E ^{ca}		$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$		
Etat	Mon	et de matière (mol)		
t=0	c	n_{01}	n_{02}	eau
t=t	x_B	$n_{01} - x_B$	$n_{02} - x_B$	eau

$$\begin{cases} n_{01}(H_3O^+) = C V_1 = 10^{-2} \times 15 \cdot 10^{-3} = 15 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ n_{02}(OH^-) = C V_2 = 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$$

La R^{ca} est totale $\Rightarrow n_B(OH^-) = 0$
 $n_B(H_3O^+) = 0$

b/ l'équivalence acide - base est l'état du mélange obtenu lorsque les quantités de moles d'acide et de base sont en proportions stœchiométriques.

soit C_B

c/ l'équivalence: $n_{Ac} = n_{B}$
 $\Rightarrow C_A V_{Ac} = C_B V_B$
 $\Rightarrow C_A \frac{V_{Ac}}{V_B} = C_B$

l'équivalence de dosage de base par acide fort correspond à $pH=7$.

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{01} - x_B = 0 \\ n_{02} - x_B = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_B = n_{01} \\ x_B = n_{02} \end{cases}$$

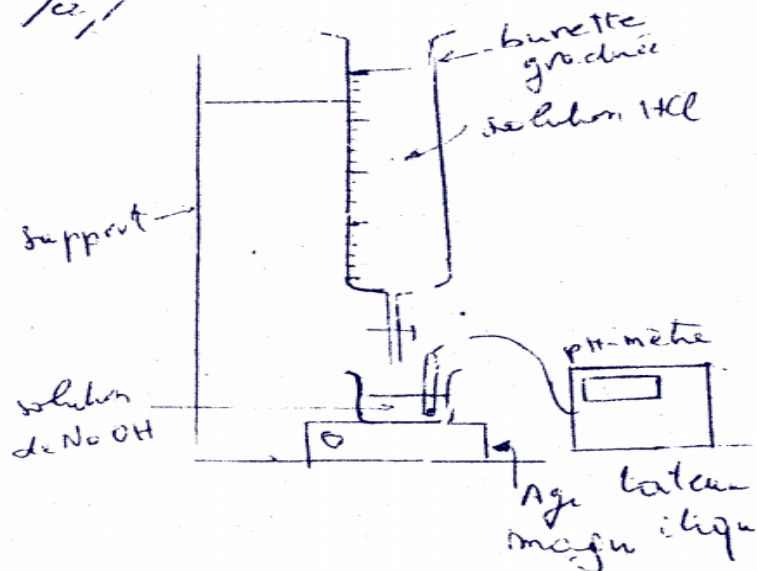
$\therefore n_{01} > n_{02}$ d'où $x_B = n_{02}$
 $\Rightarrow x_B = 10^{-4} \text{ mol}$

Par suite $n(H_3O^+)_{rest} = n_{01} - x_B = 15 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)_{rest}}{V_1 + V_2} = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{25 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'où $pH = -\log [H_3O^+] = -\log(2 \cdot 10^{-3})$
 $\Rightarrow pH = 2,7$

3/ a/



b/

D'après le tableau, $V_{Ac} = 8 \text{ ml}$
 $C_B = 10^{-2} \frac{8 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $[C_B = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}]$

c/ $V_B = V_{eau} + V_P \Rightarrow V_{eau} = V_B - V_P$
 Au cours de la dilution la pt de matière de base ne varie pas
 $C_B V_B = C V_P$
 $\Rightarrow V_P = \frac{C_B}{C} V_B$
 $\therefore V_e = V_B - \frac{C_B}{C} V_B = V_B \left(1 - \frac{C_B}{C}\right)$

AN $V_{eau} = 20 \left(1 - \frac{4 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}}\right)$
 $[V_{eau} = 12 \text{ mL}]$

Exercice n° 1 :

1/ Tableau descriptif

Eq. Réact: $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Etat	Avance volumique	Concentration (mol/L)			
		C	excès	0	10^{-pH}
t=0	0	C	excès	0	10^{-pH}
t _B	y _B	C-y _B	-	y _B	10^{-pH}

1' autoprotolyse de l'eau
 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

+ $[H_3O^+] = [H_3O^+]_{eau} + [H_3O^+]_{acide}$
 $= [OH^-] + [A^-]$

pour pH < 6. On néglige la concentration des ions provenant de l'ionisation de l'eau

+ $[H_3O^+] = [H_3O^+]_{eau} + [H_3O^+]_{acide}$
 $= [OH^-] + [A^-]$

pour pH < 6. On néglige la concentration des ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant celle donnée par la dissociation de l'acide.
 $\Rightarrow [OH^-] < [H_3O^+]$

On $[H_3O^+] = [A^-] = y_B$ ①

+ $\alpha_B = \frac{y_B}{y_{max}} = \frac{y_B}{C}$

l'acide est fort \Rightarrow sa dissociation est totale

$\Rightarrow \alpha_B = 1 \Rightarrow y_B = C$ ②

donc ① et ②, on déduit par $[H_3O^+] = C \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log C$

$\Rightarrow pH = -\log C$

2/ $pH_B = -\log \alpha_B = -\log 1,25 \cdot 10^{-3} = 2,9$

3/ $V_{(HCl)} = \frac{n(HCl)}{C} = C \cdot V \cdot V_B$
 $= 1,25 \cdot 10^{-3} \times 0,2 \times 24$
 $= 6 \cdot 10^{-3} L$

4/ $pH = -\log \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{eau}}$

$= C \cdot V \cdot V_B = 1,25 \cdot 10^{-3} \times 0,2 \times 24 = 6 \cdot 10^{-3} L$

4/ $pH = -\log \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{eau}}$

$\Rightarrow pH = -\log \frac{C_A \cdot V_1}{V_1 + V_{eau}} = -\log \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \times 25 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 3,5$

Exercice 2 :

A/1) $C_B = \frac{m(KOH)}{V}$

$n(NaOH) = \frac{m}{M} = \frac{0,42}{40} = 1,05 \cdot 10^{-2} mol$

donc $C_B = \frac{1,05 \cdot 10^{-2}}{0,3} = 3,5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

valleur pH

26

$$pH = 14 + \log C_B = 14 + \log 3,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow pH = 12,54$$

$$\begin{aligned} 2/ pH' &= 14 + \log C_B' \\ &= 14 + \log \frac{C_B}{10} \\ &= 14 + \log C_B - \log 10 \end{aligned}$$

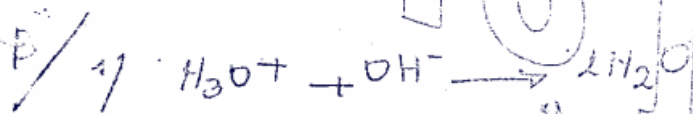
$$pH' = pH - 1$$

$$3) \Delta pH = pH' - pH$$

après dilution n fois. $[OH^-]$

o'écrit. $pH' = pH - \log n$

$$\Rightarrow \Delta p = pH' - pH = -\log n$$



$$\begin{aligned} 2/ n_0(H_3O^+) &= C_A \cdot V_A \\ &= 2 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} \\ &= 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_0(OH^-) &= C_B \cdot V_B \\ &= 3,5 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} \\ &= 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

les reactifs sont preparation

stoechiométrique $n(OH^-) = n(H_3O^+)$

$$n(OH^-) > n(H_3O^+)$$

\Rightarrow l'ion OH^- est excès

\Rightarrow le mélange final (S) est basique.

$$[OH^-] = \frac{n_0(OH^-)}{V_t}$$

$$= \frac{n_0(OH^-) - n_0(H_3O^+)}{V_A + V_B}$$

$$= \frac{3,5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}}$$

$$= \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-][H_3O^+] = K_e$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$$

$$= \frac{10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-3}}$$

$$[H_3O^+] = 6,67 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

valleur pH

$$pH_S = -\log [H_3O^+]$$

$$= -\log 6,67 \cdot 10^{-12}$$

$$pH_S = 11,87$$

Chimie

5

Exercice n°1

$$1/ K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

$$2/a/ pK_a(H_3O^+/H_2O) = -1,74$$

$$HCOO^-/HCOOH : pK_a = 3,8 > -1,74$$

$$HI/I^- : pK_a = -10 < -1,74$$

$$HCOOH/HCOO^- : pK_a = 3,8 > -1,74$$

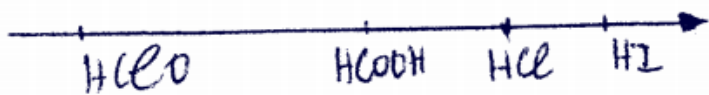
$$HCl/Cl^- : pK_a = -7 < -1,74$$

⇒ Acide forts sont HI et HCl
Acide faible : HCOO et HCOOH

b/ l'acide le plus fort a le plus petit pKa le plus faible

$$pK_a(HI) < pK_a(HCl) < pK_a(HCOOH) < pK_a(HCOO^-)$$

On la classification par acidité croissante est :



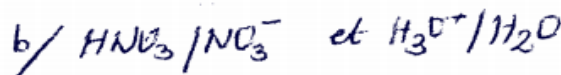
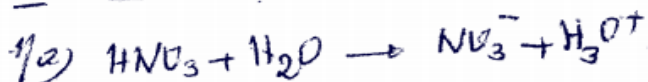
$$c/ pK_a(H_2O/OH^-) \gg pK_a(HI/I^-)$$

⇒ HI acide fort et plus fort que H₂O ⇒ I⁻ est une base forte

⇒ I⁻ ne réagit pas avec l'eau

* HCOO acide faible ⇒ sa base conjuguée COO⁻ est faible aussi elle réagit avec l'eau
COO⁻ + H₂O ⇌ HCOO + OH⁻

Exercice n°2 :



2/a/

Ex. 2^{ct} : $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$

Etat	Avec volume	Concentration (mol.L ⁻¹)			
t=0	0	C	0	$10^{-\frac{pK_a}{2}}$	0
t _f	$\frac{y_f}{y_0}$	$C - \frac{y_f}{y_0}C$	0	10^{-pH}	$\frac{y_f}{y_0}C$

Dans la solution il y a l'autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$$d. [H_3O^+] = [H_3O^+]_{eau} + [H_3O^+]_{(ac)} = [OH^-] + [NO_3^-]$$

Or la solution est acide ⇒ $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$d_n [H_3O^+] = [NO_3^-]$$

$$e/ \frac{y_f}{y_0} = \frac{[NO_3^-]}{C}$$

Acide fort ⇒ R^{ct} de l'acide avec l'eau est total : $y_f = 2$

$$\Rightarrow [NO_3^-] = C$$

Pourquoi $[H_3O^+] = C$

$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow \boxed{pH = -\log C}$$

$$\frac{AN}{pH} = -\log 0,05 = 1,3$$

3/ La solution sera de l'acide fort
 augmente son pH de
 $pH' = pH + 0,6 = 1,3$

La quantité de matière de H_3O^+ ne varie pas au cours de la dilution

$$[H_3O^+]_0 \cdot V_0 = [H_3O^+] \cdot V$$

$$\Rightarrow \frac{V}{V_0} = \frac{[H_3O^+]_0}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{V_0 + V_e}{V_0} = 1 + \frac{V_e}{V_0} = \frac{[H_3O^+]_0}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow V_e = V_0 \left(\frac{[H_3O^+]_0}{[H_3O^+]} - 1 \right)$$

AN
 $V_e = 25 \times \left(\frac{10^{-1,3}}{10^{-1,9}} - 1 \right)$
 $V_e = 95 \text{ mL}$

Chimie: à 25°C, $K_e = 10^{-14}$
 Ex. N°1:

- (S₁) solution aqueuse d'un acide fort / $pH_1 = 1,80$ et $C_1 = ?$
- (S₂) solution aqueuse d'un acide faible / $pH_2 = 2,15$ et $C_2 = ?$
- dilution n fois → (S₁') et (S₂')
 avec $pH_1' = pH_2'$

1/ a) m. q: $pH = -\log c$ pour une solution d'un monoacide fort AH de concentration initiale c.

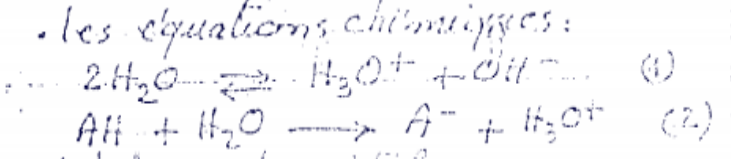


tableau descriptif:

Eq. chimique		AH + H ₂ O → A ⁻ + H ₃ O ⁺			
état	avancement (mol.L ⁻¹)	concentrations (mol.L ⁻¹)			
t=0	0	C	excès	0	$10^{-\frac{pH_1}{2}}$
t _f	y _f	C-y _f	excès	y _f	$10^{-pH_1'}$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_f + [H_3O^+]_i$$

$$= [OH^-]_f + [A^-]$$

$$= [OH^-] + y_f \text{ avec } y_f = \frac{2}{3} \cdot C$$

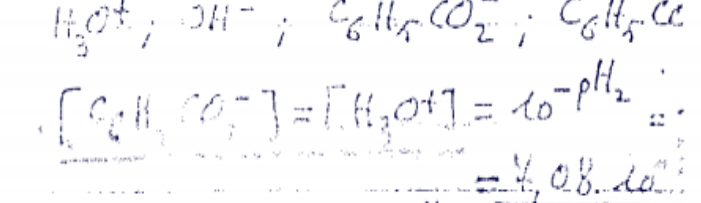
car $\xi_f = 1$ pour une réaction totale.

$$c_1 = \frac{c_2}{m} = \frac{4,08 \cdot 10^{-3}}{6} = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

$$c_1 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } c_1 = 10^{-2}$$

2/ a) (S₂) solution de C₆H₅CO₂H / pH_2 a) Eq. de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.
 $C_6H_5CO_2H + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H_3O^+$

b) [] = ? des entités présentes dans la solution (S₂) autre que les entités chimiques présentes dans la solution (S₁) sont:



$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{pH_2 - pK_e}$$

$$= 10^{2,15 - 14} = 10^{-11,85}$$

$$= 10^{0,15} \cdot 10^{-12} = 1,41 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[C_6H_5CO_2^-][H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]}$$

$$[C_6H_5CO_2H] = \frac{[C_6H_5CO_2^-][H_3O^+]}{K_a}$$

$$= \frac{(4,08 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-4,2}} = \frac{(4,08)^2 \cdot 10^{-6}}{10^{-4,2}} = 10^{-1,8} \cdot 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + C$$

$$\Rightarrow C = [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$C = 10^{-pH} - 10^{pH - pK_e}$$

or $10^{pH - pK_e}$ représente les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau (ont négligeables)

$$\Rightarrow 10^{pH - pK_e} \ll 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow C = 10^{-pH} \Leftrightarrow pH = -\log C$$

b) Déduisons $\Delta pH = pH(S') - pH(S) = ?$ qui accompagne la dilution n fois d'une solution d'un monoacide fort en fonction de n .

$$\text{on a } C' = \frac{C}{n}$$

$$pH(S') = -\log C' = -\log\left(\frac{C}{n}\right)$$

$$= -\{\log C + \log n\}$$

$$pH(S') = pH(S) + \log n$$

$$\Delta pH = pH(S') - pH(S) = \log n$$

c) Sachant que $pH'_1 = pH'_2 = 2,5$

on a $n = 5$ et $C'_1 = ?$

$$\text{on a } pH'_2 = pH'_1 + \log n \Rightarrow$$

$$\log n = pH'_1 - pH'_2 = 2,5 - 1,8 = 0,7$$

$$\Rightarrow n = 10^{0,7} = 5$$

$$\text{or } C_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-1,8} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[C_6H_5CO_2H] = 0,794 \text{ mol.l}^{-1}$$

c) $C_2 = ?$ $C'_2 = ?$ avec $C'_2 = \frac{C_2}{n}$
on a d'abord le tableau

$$[C_6H_5CO_2H] = C_2 - \gamma_f = C_2 - [C_6H_5CO_2^-]$$

$$\Rightarrow C_2 = [C_6H_5CO_2H] + [C_6H_5CO_2^-]$$

$$C_2 = 0,794 + 0,00708 = 0,80108 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_2 \approx 0,8 \text{ mol.l}^{-1}$$

pour $n = 5$ on a $C'_2 = \frac{C_2}{5} = \frac{0,8}{5} = 0,16 \text{ mol.l}^{-1}$

b) $\xi_f = ?$ $\xi'_f = ?$

$$\xi_f = \frac{\gamma_f}{\gamma_{\max}} = \frac{\gamma_f}{C_2} = \frac{[C_6H_5CO_2^-]}{0,8} = \frac{0,00708}{0,8}$$

$$\xi_f = 8,85 \cdot 10^{-3} = 0,00885$$

$$\xi'_f = \frac{\gamma'_f}{\gamma'_{\max}} = \frac{10^{-pH'_2}}{C'_2} = \frac{10^{-2,5}}{0,16} = 0,1976$$

$$\Rightarrow \xi'_f = 1,976 \cdot 10^{-1} = 0,1976$$

nous constatons que $\xi'_f > \xi_f$

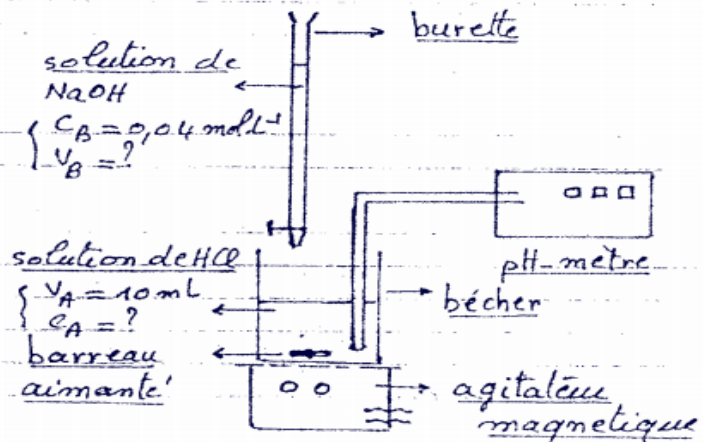
\Rightarrow une dilution modérée augmente l'ionisation de cet acide (favorise l'ionisation)

Ex. N°2

.. solution aqueuse de HCl / $V_A = 10 \text{ mL}$
 $C_A = ?$
 .. solution aqueuse de NaOH / $V_B = ?$
 $C_B = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

→ courbe $\text{pH} = f(V_B)$
 (fig 1)

1/ schéma du dispositif expérimental



2/ éq. de la réaction de dosage.
 $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-) + (\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$
 or Na^+ et Cl^- sont des ions inertes (spectateurs) ⇒ l'éq. simplifiée est:
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; K

avec $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}}$

⇒ $K = 10^{14}$ valeur très grande
 ⇒ la réaction de dosage est une réaction totale.

3/a/ L'équivalence acido-basique est définie par: $n_A = n_B$ (ajouté)

⇒ $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$ (ajouté)

⇒ $C_A V_A = C_B V_{BE}$

b/ $\text{pH}_E = ?$ d'après le graphique on a $V_{BE} = 12,5 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7$

c/ la solution obtenue à l'équivalence acido-basique est une solution aqueuse de chlorure de sodium or Na^+ et Cl^- sont des ions inertes ⇒ la solution obtenue est une solution neutre (son $\text{pH}_E = 7$ à 25°C .)

4/a/ $C_A = ?$ on a $C_A V_A = C_B V_{BE}$

⇒ $C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 12,5 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}}$

$C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

b/ $\text{pH}_i = 1,3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 10^{-\text{pH}_i}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 10^{-1,3} = 10^{0,7} \cdot 10^{-2}$

$C_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

5/ $C = ?$ / $\text{pH} = 2$

D'après la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ on a si $\text{pH} = 2 \Rightarrow V_B = 8 \text{ mL}$
 Les entités chimiques (autres que l'eau) présentes dans la solution sachant que HCl acide fort NaOH base forte.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} = 10^{2-14} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_t} = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{(10 + 8) \cdot 10^{-3}}$

$[\text{Na}^+] = 1,778 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_t} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{(10 + 8) \cdot 10^{-3}}$

$[\text{Cl}^-] = 2,778 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

6/ dilution : $V'_A = V_A + V_e = (10 + 50)$
 $V'_A = 60 \text{ mL}$

* Les coordonnées du point d'équivalence ne vont pas changer car :

$n_A = C_A V_A = C'_A V'_A = n_B = C_B V_{BE}$

⇒ $C'_A = \frac{C_B V_{BE}}{V'_A} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 12,5 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}}$

$C'_A = 0,833 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$C'_A = 0,833 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

* $C'_A = [\text{H}_3\text{O}^+]'_i = 10^{-\text{pH}'_i}$

⇒ $-\text{pH}'_i = -\log C'_A = -\log(0,833 \cdot 10^{-2})$

$\text{pH}'_i = 2,01 \approx 2$

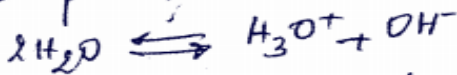
Rq si $C_A \searrow$ l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ reste inchangée, le $\text{pH}_E = 7$ à l'équivalence mais le saut du pH n'est pas le même le saut du pH \searrow lorsque $C_A \searrow$ (c-à-d $C_B \searrow$)

1/a/

Equation de R.C. $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Etat	Avance volant	Concentration (mol.L ⁻¹)		
t=0	0	C	excès	10^{-pH_2}
t ₆	y ₆	C - y ₆	-	10^{-pH}

b/ L'autoprotolyse de l'eau.



La concentration de H₃O⁺ dans la solution est.

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{(acide)} + [H_3O^+]_{(eau)}$$

$$= [A^-] + [OH^-]$$

car pH < 6 ⇒ On néglige la concentration des ions provenant de l'ionisation propre de l'eau

$$\Rightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+]$$

$$\text{donc } [H_3O^+] = [A^-]$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = y_6$$

Expression de α₆

$$\alpha_6 = \frac{y_6}{y_{max}} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C}$$

$$\Rightarrow \alpha_6 = \frac{10^{-pH}}{C}$$

c/ D'après la loi d'action de masse

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]}$$

$$\alpha_6 = \frac{[H_3O^+]}{C} \Rightarrow [H_3O^+] = C \alpha_6$$

D'après le tableau desuppl

$$[AH] = C - y_6 = C - \alpha_6 C = C(1 - \alpha_6)$$

$$\text{Donc } K_a = \frac{(C \alpha_6)^2}{C(1 - \alpha_6)} = \frac{\alpha_6^2 \cdot C^2}{C(1 - \alpha_6)}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{\alpha_6 \cdot C}{1 - \alpha_6}$$

2/a/ Pour des solutions acides de même concentration, l'acide le plus fort correspond à la solution ayant la concentration en ion H₃O⁺ la plus grande et à d le pH le plus faible.

pH₁ < pH₂ ⇒ l'acide A₁H est plus fort que l'acide A₂H

$$b) \alpha_{61} = \frac{10^{-pH_1}}{C_1} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1$$

⇒ L'acide A₁H est fort.

$$\alpha_2 = \frac{10^{-pH}}{C_2} = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 3,98 \cdot 10^{-2}$$

$\alpha_2 < 1 \Rightarrow$ l'acide A est faible



3) a) on a $[H_3O^+] = \alpha_2 = C \cdot \alpha_2$

L'acide est fort : $\alpha_2 = 1$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = C$$

$$\Rightarrow -\log [H_3O^+] = -\log C$$

$$\Rightarrow -\log 10^{-pH} = -\log C$$

$$\Rightarrow pH = \log C$$

$$b) C'_1 = \frac{C \cdot V}{V_t} = \frac{C \cdot V}{V + V_{eau}}$$

$$= \frac{10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH'_1 = -\log C'_1 = -\log 5 \cdot 10^{-3}$$

$$= 2,3$$

c) $pH'_1 > pH_1 \Rightarrow$ la solution augmente le pH d'une solution acide.

$$\alpha'_2 = \frac{10^{-pH'_1}}{C'_1} = \frac{10^{-2,3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1$$

$\alpha'_2 = \alpha_2 \Rightarrow$ la solution n'a pas d'effet

sur l'ionisation de l'acide fort.

Exercice 2

1) a)

Equation 2 ^e		B + H ₂ O \rightleftharpoons OH ⁻ + BH ⁺			
Etat	Avance volumique	Concentration (mol.l ⁻¹)			
t=0	0	C	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$	0
t ₂	α_2	C - α_2	α_2	?	α_2

b) $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{-pK_e} \cdot 10^{pH}$$

$$[OH^-] = 10^{pH - pK_e}$$

c) L'ionisation propre de l'eau



$$[OH^-] = [OH^-]_{(base)} + [OH^-]_{(eau)}$$

$$= [BH^+] + [H_3O^+]$$

c) $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH > 8 \Rightarrow$ on néglige la concentration des ions provenant de l'ionisation propre de l'eau

$$\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow [OH^-] = [BH^+]$$

la base est forte $\Rightarrow \alpha_2 = 1$

$$\alpha_2 = \frac{[BH^+]}{C} \Rightarrow [BH^+] = C$$

d) $[OH^-] = C$

$\Rightarrow 10^{pH - pK_e} = C \Rightarrow \log C = pH - pK_e$

$\Rightarrow pH = pK_e + \log C$

d) pour une solution base forte de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

$pH_0 = pK_e + \log C_0$
 $= 14 + \log 10^{-2}$
 $= 12$

$pH(S_0) = 12 = pH_0$

\Rightarrow la base B est forte

3) $\frac{1}{2} \alpha / V_0 = 10 \text{ mL} ; C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Solutés	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
C (mol.L ⁻¹)	10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
$n = \frac{C_0}{C}$	10	20	100
V(eau) ajoutée (mL)	90	190	990
pH	11	10,7	10

* $n = \frac{V}{V_0} = \frac{V_0 + V_{\text{eau}}}{V_0} \Rightarrow V_0 + V_{\text{eau}} = nV_0$
 $\Rightarrow V_{\text{eau}} = V_0 (n - 1)$

b) Pour préparer la solution (S₁) on utilise :

- + la fiole de 100 mL
- + pipette jaugée de 10 mL

protocole expérimental.

Avec la pipette jaugée de 10 mL on prélève le volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ à partir de la solution (S₀) que l'introduit dans la fiole jaugée de 100 mL à moitié remplie par l'eau distillée. On agite pour homogénéiser la solution et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Exercice N°1 (7/2 points)

1°) a- Déterminons les concentrations molaires des ions hydroxyde OH⁻ dans chaque solution.

$[OH^-]_1 = \frac{K_e}{[H_3O^+]_1} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH_1}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

(1 pt)

$[OH^-]_2 = \frac{K_e}{[H_3O^+]_2} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH_2}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

b- Comparons alors les forces des deux bases (B₁) et (B₂).

On a $C_1 = C_2 = C$ et $[OH^-]_1 > [OH^-]_2$ alors la base B₁ est plus forte que B₂. (0,5 pt)

2°) a- Montrons que B₁ est une base forte et que B₂ est faible.

On a $[OH^-]_1 = C$ alors la base B₁ est une base forte. $[OH^-]_2 < C$ alors la base B₂ est une base faible.

(0,5 pt)

b - Sachant que la base (B₂) est faiblement dissocié, montrer que le pH de sa solution

s'écrit $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$.

Etat du système	Avancement volumique	B + H ₂ O \rightleftharpoons BH ⁺ + OH ⁻			
initial	0	C ₁	excès		$[OH^-]_e$
Final	y _f	C ₁ - y _f	excès	y _f	y _f + $[OH^-]_e$

$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{base}} + [\text{OH}^-]_{\text{eau}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{base}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$$

La solution est suffisamment basique $\text{pH} > 6$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} \ll [\text{OH}^-]_{\text{total}}$. L'équation devient

$$[\text{OH}^-]_{\text{eau}} \ll [\text{OH}^-]_{\text{base}} \text{ d'où } [\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{base}} = y_f$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = y_f$$

La base étant faible donc faiblement ionisée. Alors $\tau_f \ll 1$

$$[\text{B}] = C$$

$$\text{Alors } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{10^{-\text{pH}} C}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-2\text{pH}} C}{K_e} ; \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C) \quad (0,75 \text{ pt})$$

c- Déterminons les concentrations des espèces chimiques autres que l'eau présentes dans la solution (S₂).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad (1 \text{ pt})$$

$$[\text{B}] = C - [\text{BH}^+] = 10^{-2} - 10^{-4} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d- Déterminons la valeur de K_a du couple $\text{B}_2\text{H}^+ / \text{B}_2$.

$$\text{pK}_a = 2\text{pH} - \text{pK}_e - \log C = 8 \quad \text{d'où } K_a = 10^{-8} \quad (0,5 \text{ pt})$$

3°) a- Déterminons l'équation de la courbe.

La courbe représente une fonction affine de la forme $\text{pH} = a \cdot \log(C) + b$

D'après la courbe $\text{pH}(0) = b = 11$

$$\text{pH}(-2) = a \cdot (-2) + 11 = 10 \text{ alors } a = 0,5 \text{ d'où } \text{pH} = \frac{1}{2} \log(C) + 11 \quad (1 \text{ pt})$$

b- Déduisons la valeur de pK_a du couple $\text{B}_2\text{H}^+ / \text{B}_2$.

Par identification de l'équation de la courbe par l'expression du pH , on déduit :

$$11 = \frac{1}{2} \log(\text{pK}_a + \text{pK}_e) \Leftrightarrow \text{pK}_a = 2 \cdot 11 - \text{pK}_e = 8 \quad (0,5 \text{ pt})$$

c- * Montrons que le taux d'avancement final de la réaction de dissociation de la base B_1 dans l'eau

$$\text{est } \tau_f = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_e}}{C} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$* \text{ On a } \tau_f = \frac{y_f}{y_{\text{max}}} = \frac{10^{10-14}}{10^{-2}} = 10^{-2} \quad , \quad \tau'_f = \frac{10^{9,4-14}}{10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

On alors $\tau'_f > \tau_f$ avec $C_3 < C_2$. On peut conclure alors la dilution favorise la dissociation de l'acide