

Série n°13: pH d'une solution aqueuse.

Exercice n°1

Toutes les solutions considérées dans l'exercice sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .

On prélève séparément un volume  $V_o = 5 \text{ mL}$  de deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) d'une base ( $B_1$ ) et ( $S_2$ ) d'une base ( $B_2$ ), de même  $\text{pH} = 11,1$  et on complète dans chaque cas avec de l'eau distillée jusqu'à **100 mL**. On obtient deux nouvelles solutions ( $S'_1$ ) et ( $S'_2$ ) de  $\text{pH}$  respectifs **9,8** et **10,4**.

1. Donner le nom de l'opération réalisée pour passer de ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) à ( $S'_1$ ) et ( $S'_2$ ) et préciser la verrerie qu'on doit utiliser pour réaliser le travail avec précision.
2. a) Calculer le nombre  $n_o$  de moles d'ions hydroxyde contenus dans le volume  $V_o$  prélevé.  
 b) Calculer les nombres  $n_1$  et  $n_2$  de moles d'ions  $\text{OH}^-$  contenus dans les solutions ( $S'_1$ ) et ( $S'_2$ ) et les comparer à  $n_o$ .  
 c) En déduire que la base ( $B_1$ ) est forte tandis que ( $B_2$ ) est faible.
3. Sachant que la base ( $B_2$ ) est l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et que la concentration de ( $S_2$ ) est  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  :  
 a) écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau,  
 b) – montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau est :  

$$\tau_f = \frac{10^{\text{pH} - \text{pH}_o}}{C_2},$$
  - vérifier par le calcul de  $\tau_f$  que la base ( $B_2$ ) est faiblement ionisée dans l'eau.
 c) – donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple dont l'ammoniac est la forme basique,  
 – établir la relation  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{S_2} = K_a \tau_f$ ,  
 – en déduire la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple acide-base dont l'ammoniac est la forme basique.
4. a) Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de l'ammoniac avec l'eau pour la solution ( $S'_2$ ).  
 b) En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'ammoniac.

Correction

1. - Opération réalisée : la dilution

- Verrerie à utiliser : pipette de 5 mL ; fiole jaugée de 100 mL .

$$2. a) n_o = [\text{OH}^-]_o V_o = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_o} V_o = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_o}} V_o = \frac{10^{-14}}{10^{-11,1}} 5 \cdot 10^{-3} = 6,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

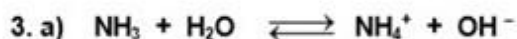
$$b) n_1 = [\text{OH}^-]_1 V = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1} V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_1}} V = \frac{10^{-14}}{10^{-9,8}} 0,1 = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_2 = [\text{OH}^-]_2 V = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2} V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_2}} V = \frac{10^{-14}}{10^{-10,4}} 0,1 = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

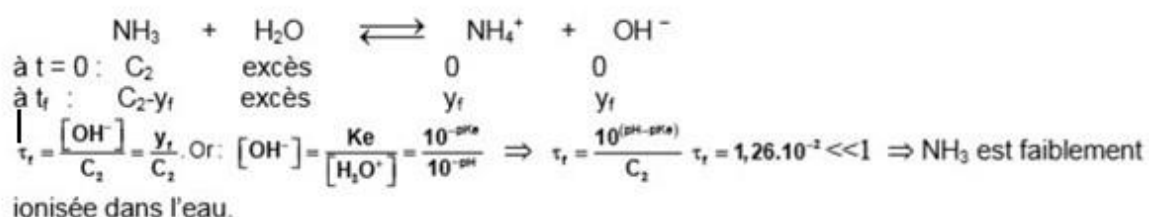
· Comparaison à  $n_o$ :  $n_1 \approx n_o$  et  $n_2 > n_o$

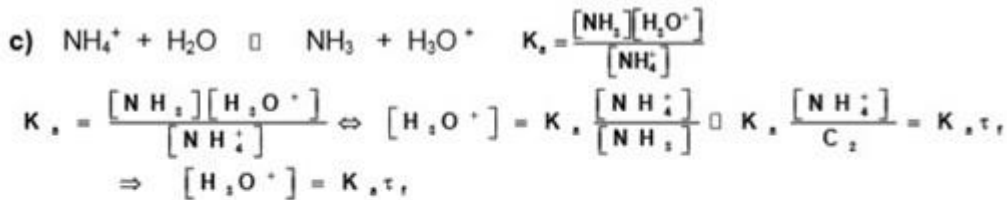
c) La dilution de ( $S_1$ ) conserve le nombre de moles  $n_1$  de  $\text{OH}^-$ . Par contre, la dilution de ( $S_2$ ) fait augmenter le nombre de moles  $n_2$  de  $\text{OH}^-$

⇒ **La base  $B_1$  est forte, tandis que la base  $B_2$  est faible.**



b) En négligeant les ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'ionisation propre de l'eau :





$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \tau_f \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\tau_f} = \frac{10^{-\text{pH}}}{\tau_f} \quad \text{p}K_a = 9,2.$$

$$\Rightarrow \log K_a = -\text{pH} - \log \tau_f \Leftrightarrow \text{p}K_a = \text{pH} + \log \tau_f$$

4. a) On a :  $\tau_f' = \frac{10^{(\text{pH}_2 - \text{p}K_a)}}{C_2}$ , avec  $\text{pH}_2 = 10,4$  et  $C_2 = \frac{C_2 V_0}{V}$ , d'où :  $\tau_f' = 5.10^{-2}$

b) On a :  $\tau_f' = 5.10^{-2}$ . Or,  $\tau_f = 1,26.10^{-2} \Rightarrow$  La dilution favorise l'ionisation de l'ammoniac.

### Exercice n°2

Toutes les solutions aqueuses sont prises à **25°C**, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions basiques (**S**<sub>1</sub>) et (**S**<sub>2</sub>), de même concentration molaire **C** = **10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>** :

- (**S**<sub>1</sub>), solution d'hydroxyde de sodium **NaOH**,
- (**S**<sub>2</sub>), solution d'ammoniac **NH<sub>3</sub>**.

La mesure du pH de ces deux solutions est consignée dans le tableau suivant :

Solution	( <b>S</b> <sub>1</sub> )	( <b>S</b> <sub>2</sub> )
pH	<b>12,0</b>	<b>10,6</b>
[ <b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> ] (mol.L <sup>-1</sup> )		
[ <b>OH<sup>-</sup></b> ] (mol.L <sup>-1</sup> )		

1) a- Définir une base selon Brönsted.

b- Reproduire et compléter le tableau ci-dessus.

c- En déduire que l'hydroxyde de sodium est une base forte, alors que l'ammoniac est une base faible.

2) a- Ecrire l'équation modélisant la réaction qui a lieu entre l'ammoniac (**NH<sub>3</sub>**) et l'eau.

b- Indiquer les couples acide-base mis en jeu au cours de cette réaction.

c- On désigne par **K<sub>a</sub>** la constante d'acidité du couple acide-base correspondant à la base **NH<sub>3</sub>**.

Exprimer **K<sub>a</sub>** en fonction de **K<sub>e</sub>**, **C** et [**OH<sup>-</sup>**]. Trouver la valeur de **pK<sub>a</sub>**.

3) On dilue modérément la solution (**S**<sub>2</sub>) d'ammoniac. Dire, en le justifiant, si chacune des propositions ci-dessous est vraie ou fausse.

- **Proposition 1** : suite à la dilution de la solution (**S**<sub>2</sub>), le **pK<sub>a</sub>** ne change pas.

- **Proposition 2** : suite à la dilution de la solution (**S**<sub>2</sub>), le **pH** augmente.

4) Un volume **V<sub>A</sub> = 20 mL** de la solution de chlorure d'hydrogène **HCl** (acide fort) de concentration molaire **C<sub>A</sub>** est dosé par la solution (**S**<sub>1</sub>) d'hydroxyde de sodium.

a- Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.

b- Préciser, en le justifiant, le caractère (acide, basique ou neutre) du mélange obtenu à l'équivalence.

c- Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence est de **10 mL**. Déterminer la valeur de **C<sub>A</sub>**.

**Exercice n°3**

A 25°C, la mesure du pH de chacune de trois solutions aqueuses d'acides, de même concentration molaire  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , donne les valeurs consignées dans le tableau suivant :

Acide	Solution aqueuse	pH
$A_1H$	(S <sub>1</sub> )	2,55
$A_2H$	(S <sub>2</sub> )	1,30
$A_3H$	(S <sub>3</sub> )	3,05

1. Montrer que l'un des trois acides est fort tandis que les deux autres sont faibles.
2. a) Montrer que la constante d'acidité  $K_a$  de tout acide faible  $AH$  peut s'écrire sous la forme :

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}, \text{ où } \tau_f \text{ désigne l'avancement volumique final de la réaction de dissociation}$$

de l'acide faible  $AH$  dans l'eau.

- b) Montrer, tout en justifiant les approximations utilisées, que pour un acide faible :

$$\text{p}K_a = 2 \text{ pH} + \log C.$$

On donne : le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .

3. Comparer les  $\text{p}K_a$  des deux acides faibles et en déduire celui qui est le plus fort.
4. Le dosage d'un volume  $V_A = 10 \text{ mL}$  de l'acide le plus faible par une solution aqueuse de soude, de concentration molaire  $C_B$ , nécessite l'ajout d'un volume  $V_{BE} = 5 \text{ mL}$  de solution basique pour atteindre l'équivalence.
  - a) Déterminer la concentration molaire  $C_B$  de la solution de soude utilisée.
  - b) La mesure du pH de la solution (S) obtenue lorsqu'on a ajouté un volume  $V_B = 2,5 \text{ mL}$  de solution aqueuse de soude, donne la valeur 4,8.  
Donner en le justifiant, le nom de la solution (S) et rappeler l'énoncé de sa propriété caractéristique.

1. On sait que pour un acide fort, on a  $\text{pH} = -\log C$  or  $-\log 5 \cdot 10^{-2} = 1,30$  cette valeur correspond à celle du  $\text{pH}_{(S2)}$ , donc  $A_2H$  est fort. Cependant, les valeurs de  $\text{pH}_{(S1)}$  et  $\text{pH}_{(S3)}$  sont supérieures à 1,30 (est égale à  $-\log C$ ), ce sont des acides faibles.

2. a-

Equation de la réaction	$AH + H_2O_2 \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + HO_3^+$				
Etat du système	Avancement	Concentration			
initial	0	C	excès	0	$10^{-7}$
final	$y_f$	$C - y_f$	excès	$y_f$	$10^{-\text{pH}}$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{y_f [H_3O^+]}{C - y_f} = \frac{\tau_f 10^{-\text{pH}}}{1 - \tau_f} \text{ avec } \tau_f = \frac{y_f}{C}$$

b- Pour les acides faibles,  $[A^-]$  étant négligeable devant  $[AH]$ , on a  $\tau_f$  est très inférieure devant 1 donc  $K_a \approx \tau_f \cdot 10^{-\text{pH}}$ . En négligeant  $[H_3O^+]$  provenant de l'eau devant  $[H_3O^+]$  provenant de l'acide ; on peut écrire  $y_f = 10^{-\text{pH}}$  ou ( $[A^-] = [H_3O^+]$ )

$$\text{Donc } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C} \Rightarrow \text{pKa} = 2\text{pH} + \log C$$

3.

Acide	pH	pKa
$A_1H$	2,55	3,8
$A_3H$	3,05	4,8

$$\text{pKa}_1 = 2\text{pH}_1 + \log C$$

$\text{pKa}_3 = 2\text{pH}_3 + \log C$ , or  $\text{pH}_3$  est supérieur à  $\text{pH}_1$ , ce qui entraîne que  $\text{pKa}_3$  est supérieur à  $\text{pKa}_1$  d'où  $A_3H$  est plus fort

$$4.a- C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_{BE}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

b-pour  $V_B = \frac{V_{BE}}{2} = 2,5 \text{ mL} \Rightarrow$  la solution est à la demi-équivalence  $\text{pH} = \text{pKa} = 3,8$

La solution (S) est une solution tampon, le pH varie très peu suite à une addition modérée d'ions  $H_3O^+$  ou  $OH^-$

**Exercice n°4**

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère trois solutions aqueuses (S<sub>1</sub>), (S<sub>2</sub>) et (S<sub>3</sub>) de même concentration C, de même volume V = 20 mL et contenant respectivement, les acides A<sub>1</sub>H, A<sub>2</sub>H et A<sub>3</sub>H. L'un des acides est fort alors que les deux autres sont faibles.

Les mesures des pH des trois solutions fournissent les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S <sub>1</sub> )	(S <sub>2</sub> )	(S <sub>3</sub> )
pH	3,60	1,70	3,45

- 1- a- Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction d'un acide AH avec l'eau en fonction du pH et de C.  
b- Classer les acides A<sub>1</sub>H, A<sub>2</sub>H et A<sub>3</sub>H par ordre de force d'acidité croissante. En déduire que A<sub>2</sub>H est l'acide fort.  
c- Justifier que  $C \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2- a- On suppose que les acides A<sub>1</sub>H et A<sub>3</sub>H sont faiblement dissociés respectivement dans (S<sub>1</sub>) et (S<sub>3</sub>). Montrer que pour un acide faible, faiblement dissocié en solution aqueuse, le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de cet acide avec l'eau s'écrit :  $\tau_f = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$ .  
b- Déduire les valeurs de  $\text{p}K_{a1}$  et  $\text{p}K_{a3}$  respectivement, des couples A<sub>1</sub>H / A<sub>1</sub><sup>-</sup> et A<sub>3</sub>H / A<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- 3- On désire avoir le même pH pour les deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>3</sub>). Pour cela, on procède par dilution avec l'eau distillée, en ajoutant un volume V<sub>e</sub> d'eau au volume V de l'une de ces solutions.  
a- Préciser, en le justifiant, la solution à diluer parmi (S<sub>1</sub>) et (S<sub>3</sub>).  
b- Sachant que l'acide considéré reste faiblement dissocié dans la solution diluée, déterminer la valeur de V<sub>e</sub>.

**Exercice n°5**

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions aqueuses mères ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de même concentration molaire  $C_0$  et contenant respectivement les monoacides  $A_1H$  et  $A_2H$ . On prélève un même volume de chacune des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) que l'on dilue  $n$  fois avec de l'eau distillée afin de préparer plusieurs solutions filles de concentrations différentes. On mesure alors le pH de chaque solution fille. Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes ( $\zeta_1$ ) et ( $\zeta_2$ ) de la figure 1, traduisant l'évolution du pH en fonction de  $\log n$  pour les solutions filles préparées, respectivement, à partir de ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ).

On rappelle que :

- pour une solution aqueuse d'un monoacide fort, de concentration molaire  $C_0$ , le pH s'exprime par :  $pH_0 = -\log C_0$  ;
- pour une solution aqueuse d'un monoacide faible, faiblement ionisé, de concentration molaire  $C_0$ , le pH s'exprime par :  $pH'_0 = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$  ; avec  $K_a$  la constante d'acidité du couple acide-base correspondant.

- 1) a- Exprimer le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort,  $n$  fois diluée, en fonction de  $\log n$  et  $pH_0$ .
- b- Exprimer le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible,  $n$  fois diluée, en fonction de  $\log n$  et  $pH'_0$ . On suppose que l'acide reste faiblement ionisé suite à la dilution.

- 2) En exploitant les courbes de la figure 1 :
  - a- montrer que  $A_1H$  est fort alors que  $A_2H$  est faible ;
  - b- déterminer la valeur du pH initial  $pH_{01}$  de la solution ( $S_1$ ). En déduire la valeur de  $C_0$  ;
  - c- montrer que  $pK_a(A_2H / A_2^-) = 4,8$ .

- 3) On dose un volume  $V_a = 10$  mL de la solution ( $S_2$ ), par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) (base forte) de concentration molaire  $C_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Tracer l'allure de la courbe traduisant l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume  $V_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium versé au cours de ce dosage. Préciser la valeur du pH initial  $pH'_{02}$  de la solution ( $S_2$ ) et les coordonnées des points de demi-équivalence et d'équivalence.

On rappelle que le pH d'une solution aqueuse d'une monobase faible, faiblement ionisée, de concentration molaire  $C$  s'exprime par :  $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_b + \log C)$ .

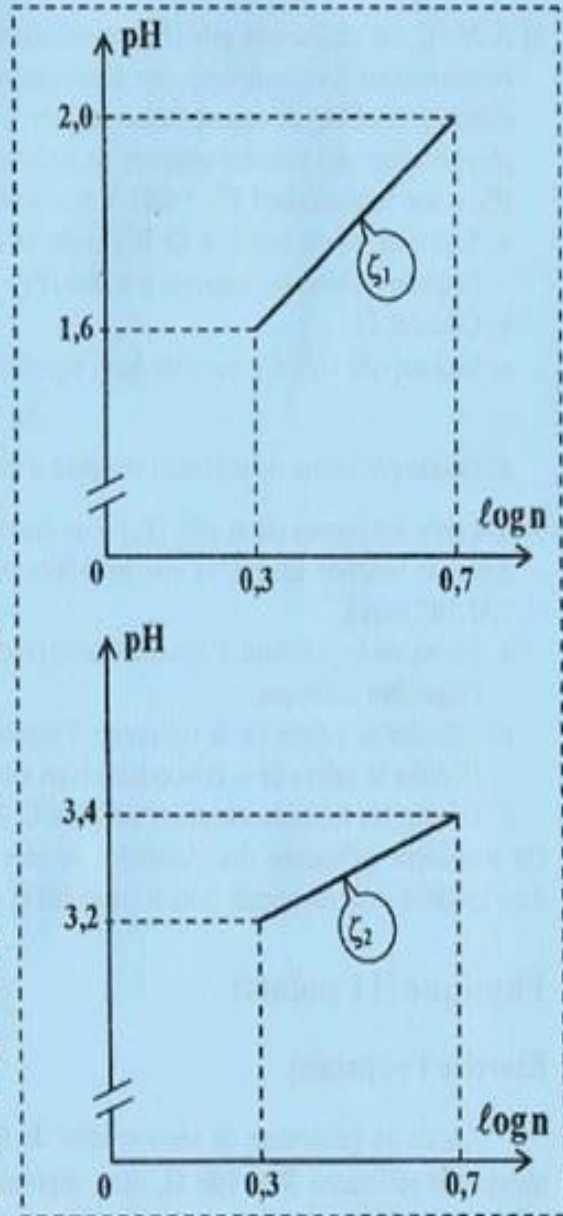


Figure 1

## Exercice n°6

Toutes les solutions sont prises à 25°C température pour laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . Dans ce qui suit, on néglige les ions hydronium  $H_3O^+$  provenant de l'ionisation propre de l'eau pure devant ceux présents dans une solution acide.

Dans l'eau distillée, on dissout séparément deux acides, l'un  $A_1H$  (inconnu) et l'autre  $CH_3CO_2H$  (acide éthanoïque); on obtient deux solutions aqueuses respectivement  $S_1$  et  $S_2$  de même concentration  $C$  et de pH :  $pH(S_1) = 2,0$  et  $pH(S_2) = 3,4$ .

1) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique, noté  $y$ , relatif à la réaction d'un acide  $AH$  avec l'eau.

b- Montrer que le taux d'avancement final s'écrit :  $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$ .

2) Dans une fiole jaugée de capacité 100 mL, contenant un volume  $V_1 = 20$  mL de la solution  $S_1$  de l'acide  $A_1H$ , on ajoute un volume  $V = 80$  mL d'eau distillée. Après homogénéisation de ce mélange, on obtient une solution  $S_1'$  de concentration  $C'$ .

a- Vérifier que  $C' = \frac{C}{5}$ .

b- Un pH-mètre, qui a permis de mesurer le pH avant et après la dilution, a donné respectivement les valeurs de  $pH(S_1)$  et de  $pH(S_1')$  tel que  $pH(S_1') = pH(S_1) + \log 5$ . Montrer que le taux d'avancement final avant dilution  $\tau_{f1}$  et après dilution  $\tau'_{f1}$  reste le même.

c- Dédurre que l'acide  $A_1H$  est un acide fort.

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

3) a- Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f$  qui accompagne la dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau.

b- En déduire que cet acide est faiblement ionisé dans l'eau ( $[CH_3CO_2^-] < 5 \cdot 10^{-2} [CH_3CO_2H]$ ).

4) a- Montrer que le pH de la solution  $S_2$  s'écrit :  $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$  avec  $K_a$  la constante d'acidité de l'acide correspondant.

b- Dédurre la valeur de  $pK_a$ .

### Correction

1- a-

Equation chimique	$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration en mole		
initial	0	C	excès	0
final	$y_f$	$C - y_f$	excès	$y_f$

b-  $\zeta_f = \frac{y_f}{y_{\max}}$ , avec  $y_f = [A^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$  et  $y_{\max} = C \Rightarrow$

$$\zeta_f = \frac{10^{-pH}}{C}$$

2- a-  $C' = \frac{n}{V_1 + V} = \frac{CV_1}{V + V_1}$ ; comme  $V = 4V_1$  alors  $C' = \frac{C}{5}$

b-  $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C'} = \frac{5 \cdot 10^{-(pH + \log 5)}}{C} = \frac{10^{-pH}}{C} = \tau_f$

c- Le taux final n'a pas changé suite à une dilution, donc l'acide est fort.

d-  $AH$  est un acide fort :  $C = 10^{-pH_1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3- a- Pour l'acide éthanoïque  $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-3.4}}{10^{-2}} = 0,0398 = 3,98 \%$

b-  $\tau_f < 5 \%$  donc l'acide est faiblement ionisé.

4- a-

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a \cdot C)^{0.5}$$

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

b-  $pK_a = 2pH + \log C = 4,8$

### Exercice n°7

Toutes les solutions sont prises à  $25^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_w = 10^{-14}$ .

On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

En dissolvant chacun des trois acides  $\text{A}_1\text{H}$ ,  $\text{A}_2\text{H}$  et  $\text{A}_3\text{H}$  dans l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions aqueuses acides ( $\text{S}_1$ ), ( $\text{S}_2$ ) et ( $\text{S}_3$ ) de même concentration molaire  $\text{C}$ . L'un des acides est fort, alors que les deux autres sont faibles.

La mesure des **pH** des trois solutions fournit le tableau suivant :

Solutions	( $\text{S}_1$ )	( $\text{S}_2$ )	( $\text{S}_3$ )
pH	3,2	1,6	2,9

1) Classer les acides  $\text{A}_1\text{H}$ ,  $\text{A}_2\text{H}$  et  $\text{A}_3\text{H}$  par ordre de force croissante. En déduire que  $\text{A}_2\text{H}$  est l'acide fort.

2) Rappeler l'expression du **pH** d'une solution d'un acide fort. Déterminer alors la valeur de  $\text{C}$ .

3) a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de l'acide  $\text{A}_1\text{H}$  avec l'eau.

On désigne par  $y$  l'avancement volumique de la réaction.

b- Calculer, le taux d'avancement final  $\tau_f$ .

c- Montrer que la constante d'acidité  $K_{a1}$  du couple  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  est donnée par la relation :

$$K_{a1} = \text{C} \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)} . \text{ Calculer sa valeur.}$$

4) A un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de la solution ( $\text{S}_3$ ), on ajoute un volume  $V_B = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium **NaOH** (base forte) de concentration molaire  $\text{C}_B = \text{C}$ . Après agitation, la mesure du **pH** du mélange réactionnel donne **pH = 4,2**.

a- Déterminer, en le justifiant, la valeur de la constante d'acidité  $K_{a3}$  du couple  $\text{A}_3\text{H}/\text{A}_3^-$

b- Comparer  $K_{a1}$  à  $K_{a3}$  et en déduire de nouveau une classification des forces des acides  $\text{A}_1\text{H}$  et  $\text{A}_3\text{H}$ .

### Exercice n°8

A partir des acides notés  $\text{A}_1\text{H}$ ,  $\text{A}_2\text{H}$  et  $\text{A}_3\text{H}$ , on prépare à  $25^{\circ}\text{C}$  les solutions ( $\text{S}_1$ ), ( $\text{S}_2$ ) et ( $\text{S}_3$ ), de concentrations molaires respectives  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  et de pH respectifs **pH<sub>1</sub> = 3,4**, **pH<sub>2</sub> = 2** et **pH<sub>3</sub> = 2**.

1. Avec une solution aqueuse de soude de concentration molaire  $\text{C}_B$ , on dose le même volume  $V_A = 10 \text{ mL}$  de chacune des solutions ( $\text{S}_1$ ), ( $\text{S}_2$ ) et ( $\text{S}_3$ ). Les volumes de solution de soude ajoutés à l'équivalence sont égaux respectivement à **2 mL**, **10 mL** et **2 mL**.

a) Montrer que les solutions ( $\text{S}_1$ ) et ( $\text{S}_3$ ) ont la même concentration molaire.

b) En déduire que l'acide  $\text{A}_3\text{H}$  est plus fort que l'acide  $\text{A}_1\text{H}$ .

2. a) Trouver une relation entre  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ .

b) En déduire, parmi  $\text{A}_1\text{H}$ ,  $\text{A}_2\text{H}$  et  $\text{A}_3\text{H}$ , l'acide le plus fort.

3. On réalise la dilution au **1/10** de chacune des solutions précédentes. En mesurant le pH des nouvelles solutions ( $\text{S}'_1$ ), ( $\text{S}'_2$ ) et ( $\text{S}'_3$ ), on trouve successivement : **pH'<sub>1</sub> = 3,9**, **pH'<sub>2</sub> = 2,5** et **pH'<sub>3</sub> = 3**.

Montrer que les résultats de mesure de **pH** après dilution confirment la réponse à la question (2.b) et que l'acide en question est un acide fort.

4. a) Calculer la concentration molaire initiale de la solution d'acide fort.

b) En déduire la valeur de la concentration molaire  $\text{C}_B$  de la solution de soude utilisée pour le dosage.

5. a) Calculer les valeurs des concentrations des deux autres solutions d'acides utilisées avant la dilution.

b) Montrer que  $\text{A}_1\text{H}$  est l'acide le plus faible.



## Exercice n°9

Données :

- \* Toutes les expériences sont faites à la même température supposée constante et égale à 25°C, température à laquelle  $pK_e = 14$ .
- \* On néglige dans tout ce qui suit les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.
- \* Une monobase  $B$  est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si le taux d'avancement final  $\tau_f$  de sa réaction avec l'eau est inférieur ou égal à  $5 \cdot 10^{-2}$ .

### Partie I

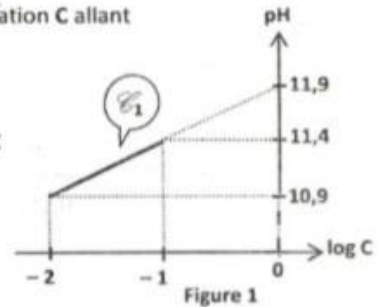
Pour préparer trois solutions aqueuses ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de même concentration molaire  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on dissout respectivement trois monobases  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre.

Solution	( $S_1$ )	( $S_2$ )	( $S_3$ )
pH	11,4	11,1	13,0

1) Montrer que  $B_1$  et  $B_2$  sont deux bases faibles alors que  $B_3$  est une base forte.

2) La mesure du pH au cours de la dilution de ( $S_1$ ) pour des valeurs de la concentration  $C$  allant de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , a permis de tracer la courbe  $\mathcal{C}_1$  de la figure 1.

- En utilisant l'expression de  $\tau_f$ , que l'on établira, vérifier que la base  $B_1$  est faiblement ionisée dans l'eau.
- En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie pH à  $\log C$  et montrer qu'elle s'écrit sous la forme  $\text{pH} = b + a \log C$ . Identifier  $a$  et  $b$ .
- Calculer la valeur de  $pK_{a1}$  du couple  $B_1H^+/B_1$ .



### Correction

#### Partie I

1 - La valeur du pH d'une base forte est donnée par l'expression :  $\text{pH} = pK_e + \log C_0$ . Seul le pH de la solution ( $S_3$ ) vérifie cette relation. Par conséquent  $B_1$  et  $B_2$  sont des bases faibles et  $B_3$  est une base forte.

$$2) a - \tau_{1f} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_0} = \frac{K_e}{C_0 \cdot 10^{-\text{pH} \cdot S_1}}$$

$$\tau_{1f} = 10^{-1,6} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$\tau_{1f} < 5 \cdot 10^{-2}$  donc  $B_1$  est faiblement ionisée dans l'eau.

b - Dans le domaine des concentrations [ $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ], la base  $B_1$  est faiblement dissociée dans l'eau donc  $[B_1] \approx C$ .

En négligeant les molarités des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de la dissociation propre de l'eau on peut écrire :  $[B_1H^+] = [\text{OH}^-]$ .

La constante d'acidité du couple  $B_1H^+/B_1$  s'écrit :  $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [B_1]}{[B_1H^+]}$ .

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot C}{K_e} = \frac{10^{-2\text{pH}} \cdot C}{K_e}$$

D'où :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_e + \log C)$ , qui peut se mettre sous la forme

$$\text{pH} = b + a \log C \text{ avec } b = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_e); \quad a = 1/2$$

c - D'après la courbe  $b = 11,9$ , or  $b = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_e)$ ; d'où

$$pK_{a1} = 2b - pK_e$$

Soit :  $pK_{a1} = 9,8$ .

## Exercice n°10

Toutes les solutions sont considérées à 25 °C, température à laquelle  $pK_a = 4,8$ .

On considère une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'un acide faible AH de concentration  $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $pH = 2,9$ . On suppose que l'on pourra négliger les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.

1- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté  $y$ , relatif à la réaction de l'acide AH avec l'eau.

2- a- Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$ , de la réaction de l'acide AH avec l'eau, en fonction du  $pH$  et de  $C_A$ . Calculer la valeur de  $\tau_f$ .

b- Montrer que la constante d'acidité  $K_a$ , du couple acide / base AH / A<sup>-</sup>, peut s'écrire :  $K_a = \frac{10^{-pH} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}$ .

c- Vérifier que le  $pK_a$  du couple AH / A<sup>-</sup> s'écrit :  $pK_a = pH - \log \tau_f$ . Indiquer l'approximation utilisée.

3- Maintenant, on prépare, par dilution à l'eau distillée à partir de ( $S_A$ ), deux solutions aqueuses ( $S_{A1}$ ) et ( $S_{A2}$ ) de même volume  $V = 50 \text{ mL}$  et de concentrations respectives  $C_{A1}$  et  $C_{A2}$ . En fait, pour obtenir ( $S_{A1}$ ), on dilue deux fois un volume  $v_{01}$  de ( $S_A$ ) et pour obtenir ( $S_{A2}$ ) on dilue dix fois un volume  $v_{02}$  de ( $S_A$ ).

a- Préciser la valeur de  $v_{01}$ .

b- Décrire brièvement le mode opératoire qui permet de préparer ( $S_{A1}$ ) en indiquant le matériel adéquat.

On dispose de : un flacon d'un litre de ( $S_A$ ) ; une pissette remplie d'eau distillée ; fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 250 mL ; béchers de 100 mL ; pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 25 mL ; agitateur.

c- Les concentrations, les  $pH$  des solutions précédentes et les valeurs des  $\tau_f$  correspondants sont consignés dans le tableau ci-contre.

Solution	( $S_A$ )	( $S_{A1}$ )	( $S_{A2}$ )
Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,1	...	...
pH	2,90	3,05	...
$\tau_f$	0,0125	...	0,0398

c<sub>1</sub>- Reproduire puis compléter le tableau précédent en faisant les calculs nécessaires.

c<sub>2</sub>- Calculer la valeur du  $pK_a$  du couple AH / A<sup>-</sup>.

c<sub>3</sub>- Identifier, en le justifiant, le couple AH / A<sup>-</sup> parmi les couples donnés dans le tableau suivant :

Couple acide / base	HClO / ClO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H / CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
$pK_a$	7,4	4,8	3,3

## Correction

1-

	AH	+	H <sub>2</sub> O	↔	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
t=0	$C_A$		En excès		0		$10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
t	$C_A - y$		En excès		y		y
$t_f$	$C_A - y_f$		En excès		$y_f$		$y_f$

2- a-  $\tau_f = \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_A} \Rightarrow \tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_A} \Rightarrow \tau_f = 1,25 \cdot 10^{-2}$

b-  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+](\tau_f C_A)}{C_A(1 - \tau_f)} = \frac{10^{-pH} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}$

c-  $\tau_f \ll 1 \Rightarrow 1 - \tau_f \approx 1 \Rightarrow K_a = 10^{-pH} \cdot \tau_f \Rightarrow pK_a = -\log K_a = pH - \log \tau_f$

3- a-  $v_{01} = 0,5 V = 25 \text{ mL}$

b- Prélevez  $v_{01} = 25 \text{ mL}$  de ( $S_A$ ) à l'aide d'une pipette jaugée de 25 mL et le verser dans une fiole jaugée de 50 mL, puis compléter par l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge. Ensuite, le contenu de la fiole est versé dans le bécher de 100 mL et agité à l'aide de l'agitateur pour homogénéiser le mélange  
 $\Rightarrow$  on obtient ( $S_{A1}$ )

c-c<sub>1</sub>

Solution	( $S_A$ )	( $S_{A1}$ )	( $S_{A2}$ )
Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,1	0,05	0,01
pH	2,90	3,05	3,40
$\tau_f$	0,0125	0,0178	0,0398

c-c<sub>2</sub>  $pK_a = 4,8$

c-c<sub>3</sub>  $pK_a = 4,8 \Rightarrow$  le couple AH / A<sup>-</sup> est CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

**Exercice n°11**

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de même  $\text{pH} = 11$  et de concentrations respectives,  $C_1$  et  $C_2$ . ( $S_1$ ) est une solution aqueuse d'une monobase forte  $B_1$  et ( $S_2$ ) est une solution aqueuse d'une monobase faible  $B_2$ .

1- a- Calculer la valeur de  $C_1$ .

b- Justifier que  $C_2 > C_1$ .

2- a- Ecrire l'équation de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.

b- Dresser le tableau descriptif en avancement volumique noté  $y$ , relatif à la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.

c- Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau, en fonction de  $\text{pH}$ ,  $\text{p}K_e$  et  $C_2$ .

3- On prélève de la solution ( $S_2$ ) un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  que l'on dilue  $n$  fois en y ajoutant un volume  $V_e$  d'eau distillée. On obtient une solution ( $S'_2$ ) de  $\text{pH}' = 10,65$  et de concentration  $C'_2$ . On suppose que la base  $B_2$  est faiblement dissociée dans la solution ( $S'_2$ ) et que son  $\text{pH}'$  est donné par l'expression :

$$\text{pH}' = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C'_2)$$

Montrer que  $n \approx 5$ . En déduire la valeur de  $V_e$ .

4- Le taux d'avancement final de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau après dilution vaut  $\tau'_f = 3,5 \cdot 10^{-2}$ .

a- Déterminer la valeur de  $C'_2$  et en déduire celle de  $C_2$ .

b- Calculer la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple  $B_2H^+ / B_2$ .

**Correction**

1)

a)  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ , AN :  $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3}$

$[H_3O^+] < C_1$  donc l'acide HF est faible.



2)

a) Le pH du mélange au point d'équivalence est basique ( $pH_E = 7,8$ ) ce qui signifie que l'acide méthanoïque est faible.

b) Le  $pK_a$  du couple  $HCOOH / HCOO^-$  est égale au pH du mélange à la demi-équivalence ;  $pK_a = 3,8$ .

c) Au point d'équivalence la quantité de matière de base introduite dans le mélange est égale à la quantité de matière de l'acide.

$n_B(E) = n_A$  signifie  $C_B \cdot V_B(E) = C_A \cdot V_A$

d'où ,

$$C_2 = \frac{C_B \cdot V_B(E)}{V_A}$$

AN :  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3) Le volume  $V_1$  de la solution  $S_1$  est le siège d'un équilibre dynamique modélisé par l'équation ( 1-b-). La composition molaire de cette solution est :

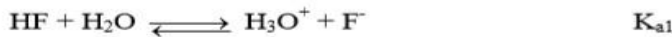
$n(H_3O^+) = n(F^-) = V \cdot 10^{-pH} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

$n(HF) = C_1 V_1 - V_1 \cdot 10^{-pH} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

la dissolution du méthanoate de sodium  $HCOONa$  ( électrolyte fort ) apporte dans la solution  $n_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ion méthanoate  $HCOO^-$ . L'ion méthanoate, étant une base faible il réagit avec les ions hydronium de la solution suivant l'équation :



Une transformation chimique prend naissance, dont l'équation bilan est :



L'avancement finale de cette transformation chimique est  $x_f = 1,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

a)

Equation chimique		$HF + HCOO^- \rightleftharpoons F^- + HCOOH$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0
final	$x_f$	$8 \cdot 10^{-4} - x_f$ $= 6,27 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4} - x_f$ $= 0,27 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4} + x_f$ $= 3,73 \cdot 10^{-4}$	$x_f = 1,73 \cdot 10^{-4}$

b)

$$K = \frac{[F^-]_{eq} [HCOOH]_{eq}}{[HCOO^-]_{eq} [HF]_{eq}}$$

AN :  $K = 3,81$

c)  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 1$  donc l'acide fluorhydrique HF est plus fort que l'acide méthanoïque  $HCOOH$ .

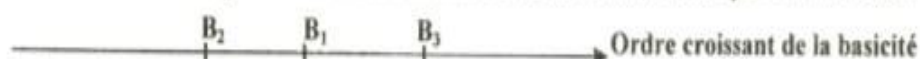
## Exercice n°12

Toutes les solutions sont prises à  $25^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .  
On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

Une monobase est considérée comme faiblement ionisée dans l'eau si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est inférieur à  $5 \cdot 10^{-2}$ .

On dispose de trois solutions aqueuses ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) respectivement de monobases  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  de même concentration molaire  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure, dans un ordre quelconque, du pH de ces solutions a donné les valeurs: 13,0 ; 10,8 et 11,1.

Sachant que les trois bases sont classées par ordre croissant de basicité comme indiqué ci-dessous :



- 1) a- En justifiant la réponse, attribuer à chaque solution le pH correspondant.  
b- Montrer que les bases  $B_1$  et  $B_2$  sont faibles, alors que la base  $B_3$  est forte.  
c- Justifier que les bases  $B_1$  et  $B_2$  sont faiblement ionisées dans l'eau.
- 2) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'une monobase  $B$  faible et faiblement ionisée en fonction du  $\text{p}K_b$  du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  correspondant, du  $\text{p}K_e$  et de la concentration molaire initiale  $C$  de la base étudiée.

- 3) Pour différentes valeurs de la concentration molaire  $C$  (variant de  $10^{-2}$  à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) des solutions relatives aux trois monobases précédentes  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ , on mesure séparément le pH correspondant, puis on représente à chaque fois la courbe pH en fonction de  $(-\log C)$ . On obtient alors les courbes ( $e$ ), ( $e'$ ) et ( $e''$ ) de la figure 1.

a- En justifiant la réponse, attribuer chaque courbe à la base correspondante.

b- En exploitant les courbes de la figure 1, déterminer :

b<sub>1</sub>-les valeurs des constantes  $\text{p}K_{b1}$  et  $\text{p}K_{b2}$   
respectivement des couples  $\text{B}_1\text{H}^+/\text{B}_1$  et  $\text{B}_2\text{H}^+/\text{B}_2$ ;

b<sub>2</sub>- les valeurs des concentrations molaires  $C'_1$  et  $C'_2$   
respectivement des solutions ( $S'_1$ ) et ( $S'_2$ ),  
correspondant aux bases  $B_1$  et  $B_2$ , ayant le même pH de valeur 10,6.

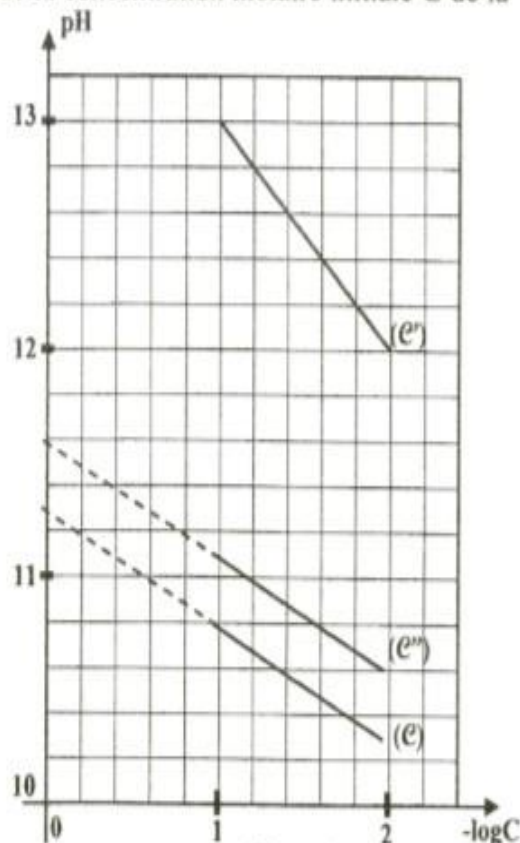


Figure 1

Exercice 2 : (3,75 points)

**Exercice n°13**

Toutes les solutions sont considérées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On prépare par dilution, à partir d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) d'une monobase ( $B$ ) de concentration molaire  $C_1$ , deux solutions aqueuses ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de concentrations molaires respectives  $C_2$  et  $C_3$ . On désigne par  $\tau_f$  le taux d'avancement final de la réaction de la monobase ( $B$ ) avec l'eau. Pour la solution ( $S_3$ ), la plus diluée, le taux d'avancement final est  $\tau_D = 3,98 \cdot 10^{-2}$  et le pH a pour valeur  $\text{pH}_3 = 10,6$ .

- 1) Justifier que la monobase ( $B$ ) est faible.
- 2) Pour toute solution ( $S_i$ ) ( $i = 1 ; 2 ; 3$ ), on désigne par  $C_i$ ,  $\text{pH}_i$  et  $\tau_{fi}$ , respectivement sa concentration molaire, son  $\text{pH}$  et le taux d'avancement final de la réaction de la monobase ( $B$ ) avec l'eau dans ( $S_i$ ).
  - a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique  $y_i$  de la réaction de la monobase ( $B$ ) avec l'eau.
  - b- Exprimer  $\tau_{fi}$  en fonction de  $\text{pH}_i$ ,  $\text{p}K_e$  et  $C_i$ . En déduire que  $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3) a- Montrer, en justifiant les approximations utilisées, que pour chacune des trois solutions étudiées le  $\text{pH}$  s'écrit :  $\text{pH}_i = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C_i)$  ; où  $K_a$  est la constante d'acidité du couple  $\text{BH}^+ / B$ .
  - b- En déduire la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{BH}^+ / B$ .
- 4) On effectue séparément le dosage d'un même volume  $V_b = 20 \text{ mL}$  de chacune des trois solutions ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) par une même solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a$ . On obtient les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	( $S_1$ )	( $S_2$ )	( $S_3$ )
Volume de la solution d'acide ajouté à l'équivalence $V_{aEi}(\text{mL})$ ( $i = 1 ; 2 ; 3$ )	20	10	4

a- Déterminer les valeurs de  $C_a$ ,  $C_2$  et du rapport  $\frac{C_1}{C_3}$ .

- b- On dispose du matériel suivant :
- un flacon contenant 100 mL de la solution ( $S_1$ ) ;
  - deux fioles jaugées de 50 mL et de 250 mL ;
  - deux pipettes jaugées de 10 mL et de 20 mL ;
  - une pissette remplie d'eau distillée.

En indiquant le matériel adéquat, décrire le mode opératoire à suivre pour préparer la solution ( $S_1$ ) à partir de la solution ( $S_1$ ).

### Exercice n°14

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .

On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On dispose de deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) respectivement de monobases  $B_1$  et  $B_2$  de même concentration molaire initiale  $C_0$ . Dans le but de déterminer  $C_0$  et d'identifier la force de chacune des monobases  $B_1$  et  $B_2$ , on réalise deux expériences.

#### Première expérience :

A partir de la solution ( $S_1$ ), on prépare par dilution successives  $n$  fois, différentes solutions ( $S_1$ ) $_n$ ; avec ( $n = 2, 3, 4, \dots, 10$ ). Les solutions obtenues sont supposées toujours faiblement diluées. A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné, on mesure le pH de chacune des solutions ( $S_1$ ) $_n$ .

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la **figure 1** traduisant l'évolution du pH en fonction de  $\log n$ .

On rappelle que pour une solution aqueuse de concentration  $C$  d'une monobase forte faiblement diluée :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C.$$

1) En exploitant la courbe de la **figure 1** :

- Justifier que  $B_1$  est une monobase forte ;
- Montrer que la valeur de la concentration initiale est  $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

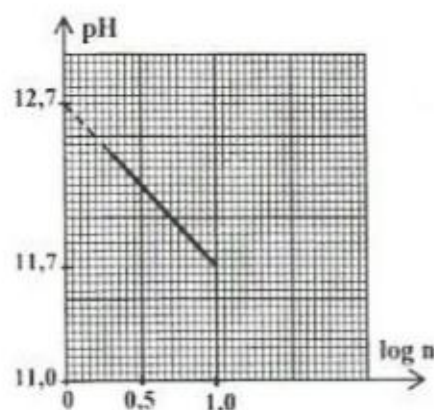


Figure 1

#### Deuxième expérience :

Par dilution successives de la solution ( $S_2$ ), on prépare différentes solutions. Pour chacune de ces solutions, supposées faiblement diluées, on mesure le pH et on détermine le taux d'avancement final  $\tau_f$  correspondant. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la **figure 2** traduisant l'évolution de  $\log \tau_f$  en fonction de  $\log C$ . ( $C$  désigne la valeur que peut prendre la concentration de chacune des solutions préparées).

- En exploitant la courbe de la **figure 2**, justifier que  $B_2$  est une monobase faible.
- Écrire l'équation de la réaction de la monobase  $B_2$  avec l'eau.
  - Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté  $y$ , relatif à la réaction de la monobase  $B_2$  avec l'eau.
- Montrer que la constante de basicité du couple  $B_2H^+/B_2$

$$\text{est : } K_b = \frac{C \cdot \tau_f^2}{(1 - \tau_f)} ;$$

b- En précisant l'approximation utilisée, déduire que :

$$\log \tau_f = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_a}{K_e} \cdot C \right).$$

c- Justifier l'allure de la courbe de la **figure 2**.

d- Déduire la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple  $B_2H^+/B_2$ .

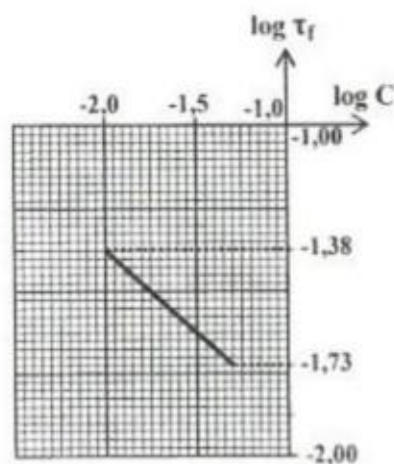


Figure 2

### Exercice n°15

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de chacune des monobases étudiées.

On considérera pour les solutions étudiées que :

- pour une solution aqueuse d'une monobase forte de concentration molaire  $C$ , le  $\text{pH}$  s'exprime par :  $\text{pH} = \text{p}K_e + \log C$  ;

- pour une solution aqueuse d'une monobase faible, faiblement ionisée et de concentration molaire  $C$ , le  $\text{pH}$  s'exprime par :  $\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2}(\log C - \text{p}K_b)$  ; avec  $K_b$  la constante de basicité du couple acide-base correspondant.

1) On considère une solution aqueuse (S) d'une monobase B, de concentration molaire  $C$  et de  $\text{pH}$  donné. On dilue  $n$  fois la solution (S), on obtient une solution aqueuse (S') de concentration molaire  $C'$  et dont le  $\text{pH}$  a une valeur  $\text{pH}'$ .

a- Montrer que :

- pour une solution aqueuse d'une monobase forte :  $n = 10^{\text{pH} - \text{pH}'}$  ;

- pour une solution aqueuse d'une monobase faible et faiblement ionisée :  $n = 10^{2(\text{pH} - \text{pH}')}$ .

b- Le taux d'avancement final de la réaction de la monobase B avec l'eau est noté  $\tau_f$ . Exprimer  $\tau_f$  en fonction du  $\text{pH}$  de la solution aqueuse de B, sa concentration molaire  $C$  et  $\text{p}K_e$ .

c- Montrer que dans le cas où la monobase B est faible et faiblement ionisée, la constante de basicité  $K_b$  s'écrit :  $K_b = \tau_f^2 \cdot C$ .

2) On prépare trois solutions aqueuses (S<sub>1</sub>), (S<sub>2</sub>) et (S<sub>3</sub>) de même concentration molaire  $C_0$  et contenant respectivement les monobases B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub>. On dilue 5 fois chacune des trois solutions précédentes. Les mesures de  $\text{pH}$  des trois solutions avant et après dilution, fournissent les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S <sub>1</sub> )	(S <sub>2</sub> )	(S <sub>3</sub> )
$\text{pH}_{\text{avant dilution}}$	10,95	12,70	10,10
$\text{pH}_{\text{après dilution}}$	10,60	12,00	9,75

a- Montrer que la monobase B<sub>2</sub> est forte.

b- Déterminer la valeur de  $C_0$ .

3) a- Justifier que les monobases B<sub>1</sub> et B<sub>3</sub> sont faibles et faiblement ionisées tant avant qu'après la dilution.

b- Déterminer les valeurs des constantes de basicité  $K_{b1}$  et  $K_{b3}$  respectivement des couples B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>1</sub> et B<sub>3</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>3</sub>.

c- Comparer les forces des monobases B<sub>1</sub> et B<sub>3</sub>.

### Exercice n°16

Toutes les solutions aqueuses utilisées sont prises à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ . On suppose qu'on pourra négliger les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.

On dispose d'une solution aqueuse (S<sub>0</sub>) d'une monobase B de concentration initiale  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $\text{pH}_0 = 11,40$ . Le taux d'avancement final de la réaction de B avec l'eau dans cette solution est noté  $\tau_{f_0}$ .

1) a- Donner l'expression de  $\tau_{f_0}$  en fonction de  $C_0$ ,  $\text{pH}_0$  et  $\text{p}K_e$ . Vérifier que sa valeur est  $\tau_{f_0} \approx 25 \cdot 10^{-3}$ .

b- En précisant l'approximation utilisée, montrer que:  $\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(2\text{p}K_e - \text{p}K_b + \log C_0)$  ; où  $K_b$  est la constante de basicité du couple BH<sup>+</sup>/B.

2) On prélève un volume  $V_0$  de la solution précédente (S<sub>0</sub>) que l'on introduit dans un bécher et on y ajoute un volume  $V_e$  d'eau distillée; on prépare ainsi une solution (S) faiblement diluée de  $\text{pH} = \text{pH}_{(S)}$ .

En admettant qu'après cette dilution, la monobase B reste faiblement ionisée dans la solution (S):

a- montrer que le  $\text{pH}$  de la solution (S) peut s'écrire sous la forme:  $\text{pH}_{(S)} = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log(1 + \frac{V_e}{V_0})$  ;

b- montrer que le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de B avec l'eau dans la solution (S) peut s'écrire sous la forme:  $\tau_f = \tau_{f_0} \sqrt{1 + \frac{V_e}{V_0}}$  ;

c- calculer  $\text{pH}_{(S)}$  et  $\tau_f$  pour  $V_e = \frac{5}{4} V_0$  ;

d- déduire en le justifiant, l'effet de la dilution réalisée sur l'ionisation de la monobase B dans l'eau.