

Exercice 1 : 2019P Sc

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 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 **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 pH donné. On dilue n fois la solution (S), on obtient une solution aqueuse (**S'**) de concentration molaire **C'** et dont le **pH** a une valeur **pH'**.

a- Montrer que 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 τ_f . Exprimer τ_f en fonction du **pH** de la solution aqueuse de **B**, sa concentration molaire **C** et **pK_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 (**S₁**), (**S₂**) et (**S₃**) de même concentration molaire **C₀** et contenant respectivement les monobases **B₁**, **B₂** et **B₃**. On dilue 5 fois chacune des trois solutions précédentes. Les mesures de pH des trois solutions avant et après dilution, fournissent les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
pH _{avant dilution}	10,95	12,70	10,10
pH après dilution	10,60	12,00	9,75

a- Montrer que la monobase **B₂** est forte.

b- Déterminer la valeur de **C₀**.

3) a- Justifier que les monobases **B₁** et **B₃** 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_1H^+/B_1 et B_3H^+/B_3 .

c- Comparer les forces des monobases B_1 et B_3 .

Exercice 2 : 2015C Sc

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

On considère une solution (S_1) d'acide éthanóique CH_3CO_2H , de concentration initiale

$C_1 = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ et de $pH = pH_1$. Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau dans (S_1) est $\tau_{f1} = 9 \cdot 10^{-3}$ et le $pK_a(CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-) = pK_{a1}$.

1-a- Montrer que CH_3CO_2H est un acide faible. Ecrire l'équation de sa réaction chimique avec l'eau.

b- Etablir en fonction de τ_{f1} et de C_1 , l'expression de pH_1 et celle de pK_{a1} , en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.

c- Calculer pH_1 et vérifier que $pK_a = 4,75$.

2- A partir d'un volume V_1 de (S_1), on réalise une dilution, par l'ajout d'un volume V_e d'eau pure de façon que l'acide éthanóique reste faiblement dissocié. La solution (S) obtenue est de concentration C et de volume V .

a- Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau dans

(S) s'écrit : $\tau_f = \tau_{f1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}$.

b-Sachant que le pH de la solution (S) est donné par l'expression: $pH_S = pH + \frac{1}{2} \cdot \log\left(\frac{C_1}{C}\right)$, calculer pH_S et τ_f quand le volume d'eau ajoutée est $V_e = 3V_i$.

c-Préciser l'effet de cette dilution sur :

c_1 -la constante d'acidité K_{a1} du couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$;

c_2 - le pH de la solution.

3- On dispose d'une solution aqueuse (S_2), d'acide méthanoíque HCO_2H faiblement dissocié dans l'eau, de concentration molaire initiale $C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ et ayant un

$pH_{S_2} = pH_2 = 2,37$.

a- Vérifier que le pK_{a2} du couple HCO_2H/HCO_2^- est égal à 3,75 .

b- Comparer les forces de l'acide éthanóique et de l'acide méthanoíque.

Exercice3 : 2014P SC

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 τ_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

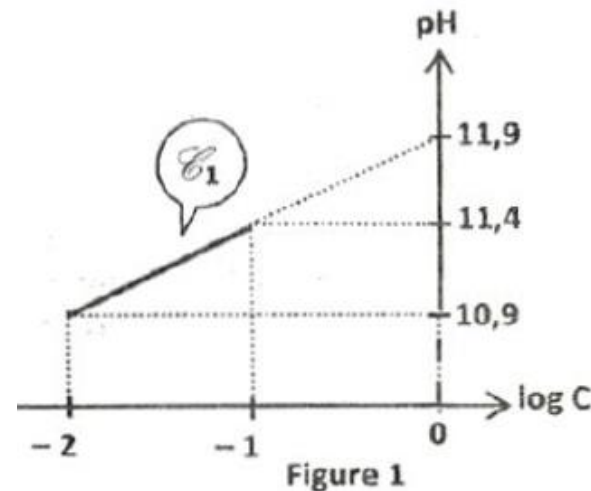
$10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe C_1 de la figure 1

a – En utilisant l'expression de τ_f , que l'on établira, vérifier que la base B_1 est faiblement ionisée dans l'eau.

b - En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie **pH** à $\log C$ et montrer qu'elle s'écrit sous la forme **pH** = $b + a \log C$.

Identifier a et b.

c - Calculer la valeur de pK_{a1} du couple B_1H^+/B_1 .

**Exercice 4 : 2011C SE**

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 $V_0 = 5 \text{ mL}$ de deux solutions aqueuses (S_1) d'une base (B_1) et (S_2) d'une base (B_2), de même **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 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_0 de moles d'ions hydroxyde contenus dans le volume V_0 prélevé.

b) Calculer les nombres n_1 et n_2 de moles d'ions OH contenus dans les solutions (S'_1) et (S'_2) et les comparer à n_0 .

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 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 : $\tau_f = \frac{10^{pH-pK_e}}{C_2}$

-vérifier par le calcul de τ_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 $[H_3O^+]_{S_2} = K_a \tau_f$,

-en déduire la valeur du pK_a du couple acide-base dont l'ammoniac est la forme basique.

4 a) Calculer le taux d'avancement final τ_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.

Exercice 5 : 2015P maths

Toutes les solutions sont considérées à $25^\circ C$, température à laquelle $pK_e = 14$.

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.

2a/Exprimer le taux d'avancement final τ_f la réaction de l'acide AH avec l'eau, en fonction de pH et de C_A . Calculer la valeur de τ_f .

b- Montrer que la constante d'acidité K_a , du couple acide / base AH/A^- , peut s'écrire :

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}$$

c- Vérifier que le pK_a du couple AH/A^- s'écrit : $\text{pK}_a = \text{pH} - \log \tau_f$. 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 τ_f correspondants sont consignés dans le tableau ci-contre.

c_1 - Reproduire puis compléter le tableau précédent en faisant les calculs nécessaires.

c_2 - Calculer la valeur du pK_a du couple AH/A^- .

c_3 - Identifier, en le justifiant, le couple AH/A^- parmi les couples donnés dans le tableau suivant :

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

Couple acide / base	HClO/ClO^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$
pK_a	7,4	4,8	3,3

Exercice 6 : 2016P Maths

Toutes les solutions sont considérées à 25°C , température à laquelle $\text{pK}_e = 14$.

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 $pH = 11$ 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 τ_f de la réaction de la base B_2 avec l'eau, en fonction de pH , pK_e et C_2 .

3- On prélève de la solution (S_2) un volume $V_0 = 10$ mL que l'on dilue n fois en y ajoutant un volume V_e d'eau distillée. On obtient une solution (S_2)' de $pH' = 10,65$ et de concentration C'_2 . On suppose que la base B_2 est faiblement dissociée dans la solution (S'_2) et que son pH' est donné par l'expression : $pH' = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C'_2)$

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 pK_A du couple B_2H^+/B_2 .

Exercice 7 :

Toutes les solutions sont prises à $25^\circ C$ 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 éthanöïque); 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 $\text{pH}(S_1)$ et de $\text{pH}(S_1')$ tel que $\text{pH}(S_1') = \text{pH}(S_1) + \log 5$. Montrer que le taux d'avancement final avant dilution τ_F , et après dilution τ'_{F1} reste le même.
- c- Déduire que l'acide A_1H est un acide fort.
- d- Vérifier que $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3 a- Calculer le taux d'avancement final τ_F qui accompagne la dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau.
- b- En déduire que cet acide est faiblement ionisé dans l'eau ($[\text{CH}_2\text{CO}_2^-] < 5 \cdot 10^{-2} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$).
- 4 a- Montrer que le pH de la solution S_2 s'écrit : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$ avec K_a la constante d'acidité de l'acide correspondant.
- b- déduire la valeur de $\text{p}K_a$

Exercice 8 M2016C

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_1), (S_2) et (S_3) de même concentration C , de même volume $V = 20\text{mL}$ et contenant respectivement, les acides A_1H , A_2H et A_3H . 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_1)	(S_2)	(S_3)
pH	3,60	1,70	3,45

- 1/a- Exprimer le taux d'avancement final τ_r de la réaction d'un acide AH avec l'eau en fonction du **pH** et de C .
- b- Classer les acides A_1H , A_2H et A_3H par ordre de force d'acidité croissante. En déduire que A_2H est l'acide fort.
- c- Justifier que $C \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$.

2/ a- On suppose que les acides A_1H et A_3H sont faiblement dissociés respectivement dans (S_1) et (S_3). Montrer que pour un acide faible, faiblement dissocié en solution aqueuse, le taux d'avancement final τ_f de la réaction de cet acide avec l'eau s'écrit : $\tau_f = 10^{pH-pK_a}$.

b- Dédurre les valeurs de pK_{a1} et pK_{a3} respectivement, des couples A_1H/A_1^- et A_3H/A_3^- .

3/ On désire avoir le même **pH** pour les deux solutions (S_1) et (S_3). Pour cela, on procède par dilution avec l'eau distillée, en ajoutant un volume V_e d'eau au volume V de l'une de ces solutions.

a- Préciser, en le justifiant, la solution à diluer parmi (S_1) et (S_3).

b- Sachant que l'acide considéré reste faiblement dissocié dans la solution diluée, déterminer la valeur de V_e

Exercice 1

$$1 \quad a- \quad C' = \frac{C}{n}$$

pour une solution aqueuse d'une monobase forte:

$$pH = pK_e + \log C$$

$$pH' = pK_e + \log C'$$

$$pH - pH' = \log \frac{C}{C'} = \log(n) \Rightarrow n = 10^{pH-pH'}$$

pour une solution aqueuse d'une monobase faible et faiblement ionisée

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}(\log C - pK_b)$$

$$pH' = pK_e + \frac{1}{2}(\log C' - pK_b)$$

$$pH - pH' = \frac{1}{2} \log \frac{C}{C'} = \frac{1}{2} \log(n) \Rightarrow n = 10^{2(pH-pH')}$$

$$b/\tau_f = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$$

$$c/ \quad \tau_f^2 = \frac{10^{2(pH-pK_e)}}{C^2} = \frac{10^{\log C - pK_b}}{C^2} = \frac{10^{\log C + \log K_b}}{C^2} = \frac{C \cdot K_b}{C^2}$$

$$\Rightarrow K_b = \tau_f^2 \cdot C$$

2/a-

Pour B_2 : $n = 10^{pH-pH'} = 10^{12,70-12} = 10^{0,7} = 5 \Rightarrow B_2$ est une base forte

b-

$pH = pK_e + \log C_0 \Rightarrow C_0 = 10^{pH-pK_e} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$; avec $pH = 12,70$

3) a-

Pour B_1 : $n = 10^{2(pH-pH')} = 10^{2(10,5-10,6)} = 10^{0,7} = 5$

Pour B_3 : $n = 10^{2(pH-pH')} = 10^{2(10,10-9,73)} = 10^{0,7} = 5 \Rightarrow B_1$ et B_3 sont faibles et faiblement ionisées.

$$b/K_{b1} = \tau_{f1}^2 \cdot C_0 = \frac{10^{2(pH-pK_e)}}{C_0} = 1,59 \cdot 10^{-5}; pH = 10,95$$

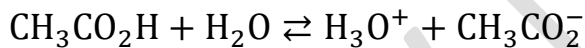
$$K_{b3} = \tau_{f3}^2 \cdot C_0 = \frac{10^{2(pH-pK_e)}}{C_0} = 3,17 \cdot 10^{-7}; pH = 10,10$$

c-

$K_{b1} > K_{b3} \Rightarrow B_1$ est une monobase plus forte que B_3

Exercice 2

1-a- $\tau_{f1} = 0,910^{-2} \ll 1$ donc l'acide éthanoïque est faible,



$$b- \tau_{f1} = \frac{\text{nbre de moles d'acide transformé}}{\text{nbre de moles initialement introduit}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{C_1} \text{ or}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

or les ions OH^- et H_3O^+ provenant de l'eau sont négligeables donc

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \tau_{f1} = \frac{y_f}{C_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1} = \frac{10^{-pH_1}}{C_1}$$

$$\tau_{f1} = \frac{10^{-pH_1}}{C_1} \text{ ce qui donne } pH_1 = -\log(\tau_{f1} \cdot C_1)$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_1 - y_f} = \frac{\frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_A}}{\frac{C_A - y_f}{C_A}} = \frac{C_1 \cdot \tau_{f1}^2}{1 - \tau_{f1}} \text{ or } \tau_{f1} < C_1; \text{ on a } K_{a1} = C_1 \tau_{f1}^2$$

$$pK_{a1} = -\log(C_1 \tau_{f1}^2)$$

$$c- pH_1 = 2,74, pK_{a1} = 4,75$$

$$2a- K_{a1} = C_1 \tau_{f1}^2 = C \tau_f^2 \text{ (après dilution l'acide reste faiblement dissocié)} \Rightarrow \tau_f^2 = \frac{C_1 \cdot \tau_{f1}^2}{C}, \text{ d' où}$$

$$\tau_f = \tau_{f1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}$$

$b - n$ (acide éthanoïque avant dilution) = n (acide éthanoïque après dilution),

$$C_1 v_1 = C_1 (V_1 + V_e) = 4 C_1 \cdot v_1 \Rightarrow \frac{C_1}{C} = 4$$

$$\Rightarrow pH_s = pH_1 + \frac{1}{2} \log \frac{C_1}{C} = pH_1 + \frac{1}{2} \log(4) = 2,74 + 0,3 = 3,04.$$

$$\tau_f = \tau_{f1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}} = 0,9 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{4} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

c_1 -Une addition d'eau n'a aucune influence sur la valeur de la constante d'acidité K_{a1} du couple.

c_2 - $pH_1 = 2,74$ et $pH_s = 3,04$, la dilution a pour effet une augmentation du pH.

$$3)a- \tau_{f2} = \frac{y_{f2}}{C_2} = \frac{[H_3O^+]}{C_2} = \frac{10^{-pH_2}}{C_2} = 4,26 \cdot 10^{-2}; K_{a2} = C_2 \tau_{f2}^2 = 0,1 \cdot (4,26)^2 \cdot 10^{-4}$$

$$= 18,19 \cdot 10^{-5}, \text{ d'où } pK_a = 3,75$$

$b- * pK_{a2} < pK_{a1}$; HCO_2H est un acide est plus fort que CH_3CO_2H . On peut répondre à cette question en comparant les valeurs de τ_f et τ_{f1} pour déduire l'acide le plus fort.

Exercice 3

Partie I

1 - La valeur du pH d'une base forte est donnée par l'expression : $pH = pK_e + \log C_0$. Seul le

pH de la solution (S_1) vérifie cette relation. Par conséquent B_1 et B_2 sont des bases faibles et B_3 est une base forte.

$$a/\tau_{f1} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_0} = \frac{K_e}{C_0 \cdot 10^{-\text{pH}_1}}$$

$$\tau_{f1} = 10^{-1.6} = 2,5 \cdot 10^{-2}.$$

$\tau_{f1} < 5 \cdot 10^{-2}$ 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 H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation propre de l'eau on peut écrire : $[B_1\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

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

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

Donc

$$10^{-2\text{pH}} = \frac{K_{a1} K_e}{C}.$$

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

$$\text{pH} = b + a \log C \text{ avec } b = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_e); a = 1/2$$

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

$$\text{p}K_{a1} = 2b - \text{p}K_e$$

$$\text{Soit : } \text{p}K_{a1} = 9.8.$$

Exercice 4

1/Opération réalisée : la dilution

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

$$2/a) n_0 = [\text{OH}^-]_0 V_0 = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} V_0 = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_0}} V_0 = \frac{10^{-14}}{10^{-11,1}} 5 \cdot 10^{-3} = 6,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

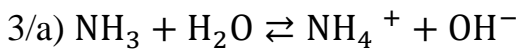
$$n_1 = [\text{OH}^-]_1 V = \frac{K_e}{[\text{H}_2\text{O}^+]_1} V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_1}} V = \frac{10^{-14}}{10^{-9,8}} 0,1 = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_2 = [\text{OH}^-]_2 V = \frac{K_e}{[\text{H}_2\text{O}^+]_2} V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_2}} V = \frac{10^{-14}}{10^{-10,4}} 0,1 = 2,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Comparaison à n_0 : $n_1 \approx n_0$ et $n_2 > n_0$

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

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

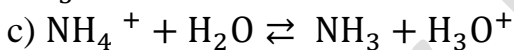


b) En négligeant les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau :
ionisée dans l'eau.

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
A l'état initial (t = 0)	C2	Excès	0	0
À l'état final	$C2 - y_f$	Excès	y_f	y_f

$$\tau_f = \frac{[\text{OH}^-]}{C_2} = \frac{y_f}{C_2}; \text{ or } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} \text{ donc } \tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_e}}{C_2} = 1,26 \cdot 10^{-2} \ll 1$$

NH_3 est faiblement ionisé dans l'eau



$$* K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$* K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_2} = K_a \tau_f$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \tau_f$$

$$* [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \tau_f \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\tau_f} = \frac{10^{-\text{pH}}}{\tau_f}$$

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

$$\text{p}K_a = 9,2.$$

4/a) On a: $\tau'_f = \frac{10^{(\text{pH}_2 - \text{p}K_e)}}{C'_2}$, avec $\text{pH}_2 = 10,4$ et $C'_2 = \frac{C_2 V_0}{V}$, d'où : $\tau'_f = 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow$

b) On a: $\tau'_f = 5 \cdot 10^{-2}$. Or, $\tau_f = 1,26 \cdot 10^{-2} \Rightarrow$ La dilution favorise l'ionisation de l'ammoniac

Exercice 5 :

1)

	AH + H ₂ O \rightleftharpoons A ⁻ + H ₃ O ⁺			
t = 0	C _A	En excès	0	10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹
t	C _A - y	En excès	y	y
t _f	C _A - y _f	En excès	y _f	y _f

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

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

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

$$\Rightarrow pK_a = -\log K_a = pH - \log \tau_f$$

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

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_1

Solution	(S _A)	(S _{A1})	(S _{A2})
Concentration (mol.L ⁻¹)	0,1	0,05	0,01
pH	2,90	3,05	3,40
τ_f	0,0125	0,0178	0,0398

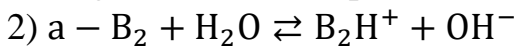
$$c_2/pK_a = pH - \log \tau_f ; \quad AN = pK_a = 4,8$$

$$c_3/pK_a = 4,8 \Rightarrow \text{le couple AH/A}^- \text{ est } CH_3CO_2H/CH_3COO^-.$$

Exercice 6 :

$$1/a/ S_1 \text{ est une base forte ; } pH = pK_e + \log C_1; C_1 = 10^{pH-pK_e} = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} L^{-1}$$

b-A égal pH, la base la plus forte correspond à la solution la moins concentrée : $C_1 < C_2$



b/

Equation de la réaction		$B_2 + H_2O \rightleftharpoons B_2H^+ + OH^-$			
Etat du système	avancement	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	C_2	-	0	10^{-7}
final	y_f	$C_2 - y_f$	-	y_f	y_f

$$c) \tau_f = \frac{y_f}{C_2} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C_2}$$

3)

$$2pH = pK_a + pK_e + \log C_2 \text{ avant dilution}$$

$$2pH' = pK_a + pK_e + \log C'_2 \text{ après dilution}$$

$$2(pH - pH') = \log \frac{C_2}{C'_2} = 0,7;$$

$$\frac{C_2}{C'_2} \approx 5$$

$$n \approx 5 \text{ et } V_e = 4 V_0 = 40 \text{ mL}$$

$$4)a- \tau'_f = \frac{y'_f}{C'_2} = \frac{10^{pH'-pK}}{C'_2} ; C'_2 = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_2 = 5C'_2 = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$b- 2pH' - pK_e - \log C'_2 = pK_a; pK_a = 9,2$$

Exercice 7 :

1/

Equation chimique	$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$				
Etat du systeme	Avancement Volumique	Concentration			
A l'état initial (t = 0)	0	C	Excès	0	$10^{-pka/2}$
À l'état final	y_f	$C - y_f$	Excès	y_f	y_f

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

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

b- $\tau'_{F1} = \frac{10^{-pH'}}{C'} = \frac{5 \cdot 10^{-(pH+\log 5)}}{C} = \frac{10^{-pH}}{C} = \tau_{F1}$

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

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

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-

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

$$\Rightarrow \text{Log}K_a = 2\text{Log}[H_3O^+] - \text{Log}C$$

$$\Rightarrow -pK_a = -2pH - \text{Log}C$$

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

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

Exercice 8

$$a - \tau_{f1} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C}$$

$$b / -\tau_{f1} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C}; \tau_{f2} = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C}; \tau_{f3} = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C}$$

$$\tau_{f1} < \tau_{f3} < \tau_{f2}$$



Comme l'un des acides est fort, alors A_2H est l'acide fort

$$c - C = 10^{-\text{pH}_2} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

$$2) \text{a- } \tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}; K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C} = \tau_f \cdot 10^{-\text{pH}}$$

$$K_a = \tau_f \cdot 10^{-\text{pH}} \quad \text{donc } \tau_f = \frac{K_a}{10^{-\text{pH}}} \quad \text{donc } \tau_f = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

$$\text{b- } \text{p}K_a = \text{pH} - \log \tau_f$$

$$\tau_{f1} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C} = 1,25 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \tau_{f3} = \frac{10^{-\text{pH}_3}}{C} = 1,77 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{p}K_{a1} = 5,5 \quad ; \quad \text{p}K_{a2} = 5,2$$

3/ a- La dilution d'une solution acide entraîne l'augmentation de son pH, donc on dilue (S_3)

$$\text{b/ } \tau'_{f3} = \frac{10^{-\text{pH}}}{\frac{CV}{V+V_e}}; V_e = V = 20 \text{ mL}$$