

## Exercice1 : 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:  $pH = pK_e + \log C$  :
- pour une solution aqueuse d'une monobase faible, faiblement ionisée et de concentration molaire  $C$ , le **pH** s'exprime par:  $pH = pK_e + \frac{1}{2}(\log C - pK_b)$ ; 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 :

$$n = 10^{2(pH - pH')}$$

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 **pH** de la solution aqueuse de  $B$ , sa concentration molaire  $C$  et **pK<sub>e</sub>**.

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 ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de même concentration molaire  $C_0$  et contenant respectivement les monobases  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ . 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	<b>10,95</b>	12,70	<b>10,10</b>
pH après dilution	<b>10,60</b>	12,00	9,75

a- Montrer que la monobase  $B_2$  est forte.

b- Déterminer la valeur de  $C_0$ .

3) a- Justifier que les monobases  $B_1$  et  $B_3$  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

$\mathbf{B_1H}^+/\mathbf{B_1}$  et  $\mathbf{B_3H}^+/\mathbf{B_3}$ .

c- Comparer les forces des monobases  $\mathbf{B_1}$  et  $\mathbf{B_3}$ .

### 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 éthanoïque  $\mathbf{CH_3CO}_2\mathbf{H}$ , de concentration initiale

$C_1 = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$  et de  $\mathbf{pH} = \mathbf{pH}_1$ . Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans ( $S_1$ ) est  $\tau_{f1} = 9 \cdot 10^{-3}$  et le  $\mathbf{pK}_{a(\mathbf{CH}_3\mathbf{CO}_2\mathbf{H}/\mathbf{CH}_3\mathbf{CO}_2^-)} = \mathbf{pK}_{a1}$ .

1-a- Montrer que  $\mathbf{CH}_3\mathbf{CO}_2\mathbf{H}$  est un acide faible. Ecrire l'équation de sa réaction chimique avec l'eau.

b- Etablir en fonction de  $\tau_{f1}$  et de  $C_1$ , l'expression de  $\mathbf{pH}_1$  et celle de  $\mathbf{pK}_{a1}$ , en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.

c- Calculer  $\mathbf{pH}_1$  et vérifier que  $\mathbf{pK}_a = 4,75$ .

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 éthanoïque reste faiblement dissocié. La solution ( $S$ ) obtenue est de concentration  $C$  et de volume  $V$ .

a- Montrer que le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans

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

b-Sachant que le  $\mathbf{pH}$  de la solution ( $S$ ) est donné par l'expression:  $\mathbf{pH}_S = \mathbf{pH} + \frac{1}{2} \cdot \log \left( \frac{C_1}{C} \right)$ , calculer  $\mathbf{pH}_S$  et  $\tau_f$  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  $\mathbf{CH}_3\mathbf{CO}_2\mathbf{H}/\mathbf{CH}_3\mathbf{CO}_2^-$ ;

$C_2$  - le  $\mathbf{pH}$  de la solution.

3- On dispose d'une solution aqueuse ( $S_2$ ), d'acide méthanoïque  $\mathbf{HCO}_2\mathbf{H}$  faiblement dissocié dans l'eau, de concentration molaire initiale  $C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  et ayant un

$\mathbf{pH}_{S_2} = \mathbf{pH}_2 = 2,37$ .

a- Vérifier que le  $\mathbf{pK}_{a2}$  du couple  $\mathbf{HCO}_2\mathbf{H}/\mathbf{HCO}_2^-$  est égal à 3,75 .

b- Comparer les forces de l'acide éthanoïque et de l'acide méthanoïque.

## 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  $\tau_f$  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  $C_0 = 10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup>, 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  $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup> à

$10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup>, a permis de tracer la courbe  $C_1$  de la figure 1

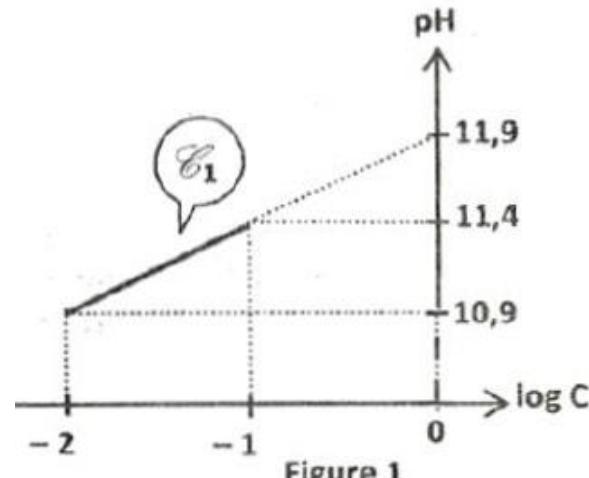
a - En utilisant l'expression de  $\tau_f$ , que l'on établira, vérifier que la base  $B_1$  est faiblement ionisée dans l'eau.

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

Identifier a et b.

c - Calculer la valeur de  $pK_a$  du couple  $B_1 H^+ / B_1$ .

## 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  $V_0 = 5$  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  $\text{OH}^-$  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  $\text{NH}_3$  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 :  $\tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}{C_2}$

-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  $\text{pK}_a$  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.

### Exercice 5 :: 2015P maths

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

On considère une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'un acide faible AH de concentration

$C_A = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  et de  $\text{pH} = 2,9$ . 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  $\tau_F$  de la réaction de l'acide AH avec l'eau, en fonction de 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 :

$$K_a = \frac{10^{-\rho H} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}$$

c- Vérifier que le **pK<sub>a</sub>** 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<sub>A</sub>**), deux solutions aqueuses (**S<sub>A1</sub>**) et (**S<sub>A2</sub>**) de même volume **V = 50mL** et de concentrations respectives **C<sub>A1</sub>** et **C<sub>A2</sub>**. En fait, pour obtenir (**S<sub>A1</sub>**), on dilue deux fois un volume **v<sub>01</sub>** de (**S<sub>A</sub>**) et pour obtenir (**S<sub>A2</sub>**) on dilue dix fois un volume **v<sub>02</sub>** de (**S<sub>A</sub>**).

a- Préciser la valeur de **v<sub>01</sub>**.

b- Décrire brièvement le mode opératoire qui permet de préparer (**S<sub>A1</sub>**) en indiquant le matériel adéquat.

On dispose de: un flacon d'un litre de (**S<sub>A</sub>**); une pissette remplie d'eau distillée; fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 250 mL; bêchers 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.

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

**c<sub>2</sub>**-Calculer la valeur du **pK<sub>a</sub>** 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 :

Solution	(S <sub>A</sub> )	(S <sub>A1</sub> )	(S <sub>A2</sub> )
Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )	0,1	...	...
pH	2,90	3,05	...
$\tau_f$	0,0125	...	0,0398

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 <sub>a</sub>	7,4	4,8	3,3

### Exercice 6 : 2016P Maths

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

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  $\tau_f$  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  $V_0 = 10 \text{ mL}$  que l'on dilue  $n$  fois en y ajoutant un volume  $V_e$  d'eau distillée. On obtient une solution ( $S_2$ )' de 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 :  $\text{pH}' = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C'_2)$

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

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  $B_2\text{H}^+/B_2$ .

### Exercice 7 :

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{A}_1\text{H}$  (inconnu) et l'autre  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (acide éthanoïque); on obtient deux solutions aqueuses respectivement  $S_1$  et  $S_2$  de même concentration  $C$  et de pH:  $\text{pH}(S_1) = 2,0$  et  $\text{pH}(S_2) = 3,4$ .

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  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  de l'acide  $A_1\text{H}$ , on ajoute un volume  $V = 80 \text{ mL}$  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  $\tau_F$ , et après dilution  $\tau'_{F1}$  reste le même.
- c- Déduire que l'acide  $\mathbf{A}_1\mathbf{H}$  est un acide fort.
- d- Vérifier que  $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- 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  
 $([\text{CH}_2\text{CO}_2^-] < 5.10^{-2}[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$ .
- 4 a- Montrer que le pH de la solution  $S_2$  s'écrit :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C)$  avec  $K_a$  la constante d'acidité de l'acide correspondant.  
b- déduire la valeur de  $\text{pK}_a$

### Exercice 8 M2016C

Toutes les expériences sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$ , 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  $\mathbf{A}_1\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{A}_2\mathbf{H}$  et  $\mathbf{A}_3\mathbf{H}$ . 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	$(S_1)$	$(S_2)$	$(S_3)$
pH	3,60	1,70	3,45

- 1/a- Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_r$  de la réaction d'un acide  $\mathbf{AH}$  avec l'eau en fonction du **pH** et de  $C$ .
- b- Classer les acides  $\mathbf{A}_1\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{A}_2\mathbf{H}$  et  $\mathbf{A}_3\mathbf{H}$  par ordre de force d'acidité croissante. En déduire que  $\mathbf{A}_2\mathbf{H}$  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  $\mathbf{A}_1\mathbf{H}$  et  $\mathbf{A}_3\mathbf{H}$  sont faiblement dissociés respectivement dans ( $\mathbf{S}_1$ ) et ( $\mathbf{S}_3$ ). 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 :  $\tau_f = 10^{pH - pK_a}$ .

b- Déduire les valeurs de  $pK_{a1}$  et  $pK_{a3}$  respectivement, des couples  $\mathbf{A}_1\mathbf{H}/\mathbf{A}_1^-$  et  $\mathbf{A}_3\mathbf{H}/\mathbf{A}_3^-$ .

3/ On désire avoir le même pH pour les deux solutions ( $\mathbf{S}_1$ ) et ( $\mathbf{S}_3$ ). 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 ( $\mathbf{S}_1$ ) et ( $\mathbf{S}_3$ ).

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

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

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

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

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

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

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

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-

$pH = pK_e + \log C_0 \Rightarrow C_0 = 10^{pH - pK_e} = 5 \cdot 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>; 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.

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

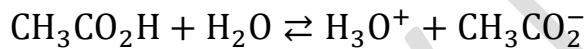
$$K_{b3} = \tau_{f3}^2 \cdot C_0 = \frac{10^{2(pH - pK_e)}}{C_0} = 3,17 \cdot 10^{-7}; pH = 10,10$$

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  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'eau sont négligeables donc

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c<sub>1</sub>-Une addition d'eau n'a aucune influence sur la valeur de la constante d'acidité  $K_{a1}$  du couple.

c<sub>2</sub>- pH<sub>1</sub> = 2,74 et pH<sub>s</sub> = 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<sub>a2</sub> < pK<sub>a1</sub>; HCO<sub>2</sub>H est un acide est plus fort que CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. On peut répondre à cette question en comparant les valeurs de  $\tau_f$  et  $\tau_{f1}$  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 :  $pH = pK_b + \log C_0$ . 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de la dissociation propre de l'eau on peut écrire :  $[\text{B}_1\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ .

La constante d'acidité du couple  $\text{B}_1\text{H}^+/\text{B}_1$  s'écrit :  $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}_1]}{[\text{B}_1\text{H}^+]}$ ,

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

Donc

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

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

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

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 4

1/Opération réalisée : la dilution

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

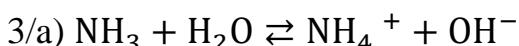
$$2/a) n_0 = [\text{OH}^-]_0 V_0 = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} V_0 = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_0}} V_0 = \frac{10^{-14}}{10^{-11,1}} 5 \cdot 10^{-3} = 6,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

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

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

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  $\text{OH}^-$ . Par contre, la dilution de ( $S_2$ ) fait augmenter le nombre de moles  $n_2$  de  $\text{OH}^-$   
 $\Rightarrow$  La base  $B_1$  est forte, tandis que la base  $B_2$  est faible.

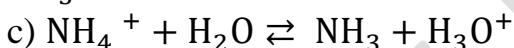


b) En négligeant les ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'ionisation propre de l'eau : ionisée dans l'eau.

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$				
A l'état initial ( $t = 0$ )	$C_2$	Excès	0	0
À l'état final	$C_2 - y_f$	Excès	$y_f$	$y_f$

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

$\text{NH}_3$  est faiblement ionisé dans l'eau



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

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

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

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

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

$$\text{pKa} = 9,2.$$

4/a) On a:  $\tau'_f = \frac{10^{(\text{pH}_2-\text{pK}_e)}}{C'_2}$ , 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 <sub>2</sub> O ⇌ A <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>			
t = 0	C <sub>A</sub>	En excès	0	10 <sup>-7</sup> mol. L <sup>-1</sup>
t	C <sub>A</sub> - y	En excès	y	y
t <sub>f</sub>	C <sub>A</sub> - y <sub>f</sub>	En excès	y <sub>f</sub>	y <sub>f</sub>

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 bêcher de 100 mL et agité à l'aide de l'agitateur pour homogénéiser le mélange

$\Rightarrow$  on obtient ( $S_{A1}$ )

c)  $c_1$

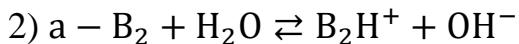
Solution	(S <sub>A</sub> )	(S <sub>A1</sub> )	(S <sub>A2</sub> )
Concentration ( mol.L <sup>-1</sup> )	0,1	<b>0,05</b>	<b>0,01</b>
pH	<b>2,90</b>	<b>3,05</b>	<b>3,40</b>
$\tau_f$	<b>0,0125</b>	<b>0,0178</b>	<b>0,0398</b>

$c_2/\text{pK}_a = \text{pH} - \log \tau_f$  ;  $\text{AN} = \text{pK}_a = 4,8$   
 $c_3/\text{pK}_a = 4,8 \Rightarrow$  le couple AH/A - est  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

### Exercice 6 :

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

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		$\text{B}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}_2\text{H}^+ + \text{OH}^-$			
Etat du système	avancement	Concentration en $\text{mol.L}^{-1}$			
Initial	0	$C_2$	-	0	$10^{-7}$
final	$y_f$	$C_2 - y_f$	-	$y_f$	$y_f$

$$c) \tau_f = \frac{y_f}{C_2} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{C_2}$$

3)

$$2\text{pH} = \text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_2 \text{ avant dilution}$$

$$2\text{pH}' = \text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C'_2 \text{ après dilution}$$

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

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

$$n \approx 5 \text{ et } V_e = 4 \text{ V}_0 = 40 \text{ mL}$$

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

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

$$\text{b-} 2\text{pH}' - \text{pK}_e - \log C'_2 = \text{pK}_a; \text{pK}_a = 9,2$$

### Exercice 7 :

1/

Equation chimique	$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$				
Etat du système	Avancement Volumique	Concentration			
A l'état initial ( $t = 0$ )	0	C	Excès	0	$10^{-\text{pka}/2}$
À l'état final	yf	$C - y_f$	Excès	yf	yf

b-  $\tau_F = \frac{y_f}{y_{\max}}$ , avec  $y_f = [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  et  $y_{\max} = C \Rightarrow \tau_F = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$

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

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

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

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

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

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

4- a-

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$$

$$\Rightarrow \text{Log} K_a = 2 \text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Log} C$$

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

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{log} C)$$

$$\text{b-p}K_a = 2\text{pH} + \text{log} C = 4,8$$

### Exercice 8

$$a - \tau_{f1} = \frac{10^{-pH_1}}{C}$$

$$b / -\tau_{f1} = \frac{10^{-pH_1}}{C}; \tau_{f2} = \frac{10^{-pH_2}}{C}; \tau_{f3} = \frac{10^{-pH_2}}{C}$$

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



Comme l'un des acides est fort, alors A<sub>2</sub>H est l'acide fort

c- C = 10<sup>-pH<sub>2</sub></sup> ≈ 2.10<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup>

2) a-  $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$ ; K<sub>a</sub> =  $\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C} = \frac{10^{-2pH}}{C} = \tau_f \cdot 10^{-pH}$

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

b- pK<sub>a</sub> = pH - log τ<sub>f</sub>

$$\tau_{f1} = \frac{10^{-pH_1}}{C} = 1,25 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \tau_{f3} = \frac{10^{-pH_3}}{C} = 1,77 \cdot 10^{-2}$$

$$pK_{a1} = 5,5 \quad ; \quad pK_{a2} = 5,2$$

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

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