

Les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle  $K_e = 10^{-14}$  et on néglige les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  provenant de l'ionisation propre de l'eau pure.

**Exercice n°1**

- 1) Soit trois solutions basiques  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ , de même concentration. On donne pour  $B_1H^+ / B_1$  ;  $K_{a1} = 2.10^{-10}$ , pour  $B_2H^+ / B_2$  ;  $K_{b2} = 4.10^{-4}$  et pour  $B_3H^+ / B_3$  ;  $pK_{a3} = 11,6$ .  
Classer les acides et les bases par force croissante.
- 2) Les pH des solutions basiques précédentes sont : 11,8 ; 10,9 et 11,3. Attribuer à chaque solution son pH. Justifier

**Exercice n°2**

On considère les couples acide/base suivants et leurs  $pK_a$  à 25°C :

Couple (1)	Couple (2)	Couple (3)	Couple (4)	Couple (5)
$CH_3COOH/CH_3COO^-$	$H_3O^+/H_2O$	$HCl/Cl^-$	$HCO_3^-/CO_3^{2-}$	$NH_4^+/NH_3$
$pK_{a1}$	$pK_{a2} = -1,74$	$pK_{b3} = 21$	$pK_{a4}$	$pK_{b5} = 4,75$

Pour déterminer la constante d'acidité de couple (4), on mélange à 25°C, un volume  $V_1 = 40$  ml d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  de concentration molaire  $C_1 = 0,015$  mol.L<sup>-1</sup> et un volume  $V_2 = 60$  mL d'une solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3$  de concentration molaire  $C_2 = 0,01$  mol.L<sup>-1</sup>.

- 1) Dresser un tableau d'avancement de la réaction entre l'ion  $HCO_3^-$  et l'ammoniac  $NH_3$ .
- 2) Exprimer sa constante d'équilibre  $K$  en fonction du taux d'avancement final  $\tau_f$
- 3) Montrer que  $K_{a4} = K_{a5} \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$ . Déterminer  $K_{a4}$  et  $pK_{a4}$  sachant que  $\tau_f = 0,219$ .
- 4) Classer les couples par force d'acidité croissante sachant que  $pK_{a5} > pK_{a1} > 0$ .
- 5) Déduire en justifiant la force (fort ou faible) des acides  $CH_3COOH$  et  $HCl$ .

**Exercice n°3**

Soit une solution ( $S_1$ ) d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentration  $C_1 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> et une solution ( $S_2$ ) de benzoate de sodium ( $C_6H_5COO^- + Na^+$ ) de concentration  $C_2 = 0,05$  mol.L<sup>-1</sup>.

On note les rapports suivants à l'équilibre :  $r_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$  et  $r_2 = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$

- 1) On mélange un volume  $V_1 = 100$  ml de ( $S_1$ ) et un volume  $V_2 = 200$  ml de ( $S_2$ ), il se produit une réaction chimique.
  - a) Dresser le tableau d'évolution du système et montrer que  $r_1 = Kr_2$  avec  $K$  la constante d'équilibre de la réaction.
  - b) Le taux d'avancement de la réaction est  $\tau_f = \frac{1}{3}$ . Montrer que  $\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)^2$  et déduire la valeur de  $K$  et classer les couples par acidité croissante.
- 2) Soit  $K_{a1}$  la constante d'acidité du couple éthanoïque/éthanoate et  $K_{b2}$  la constante de basicité de l'autre couple. Calculer  $pK_{a1}$  sachant que  $pK_{b2} = 9,8$ .
- 3) On les deux couples suivants et leurs  $pK_a$  respectifs :  
 $HCl/Cl^-$   $pK_a = -7$  et  $C_2H_5OH / C_2H_5O^-$   $pK_a = 16$   
Déterminer les  $pK_a$  des couples  $H_3O^+/H_2O$  et  $H_2O/OH^-$  et attribuer à chacune des bases et acides des 4 couples précédents un qualificatif parmi: acide fort, acide faible, base forte, base faible, acide inerte, base inerte.
- 4) L'ammoniac  $NH_3$  est une base faible et sa réaction d'ionisation dans l'eau est exothermique.
  - a) Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
  - b) Comment varie le pH de la solution et le  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  suite à une diminution de la température.

#### Exercice n°4. Bac math 2020

- 1) Soit une solution ( $S_1$ ) d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentration  $C_1=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $pH=2,9$ . Montrer qu'il est faible et écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
- 2) Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_{a1}$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  et en déduire que le pH de la solution ( $S_1$ ) peut se mettre sous la forme :  
$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$
- 3) Vérifier alors que dans ( $S_1$ ) on peut négliger la concentration de  $CH_3COO^-$  devant celle de  $CH_3COOH$ . On donne  $pK_{a1}=4,8$ .
- 4) Dans un volume  $V_1=100 \text{ ml}$  de ( $S_1$ ) on introduit sans variation de volume une quantité  $n_2=0,01 \text{ mol}$  de méthanoate de sodium  $HCOONa$ , il se produit la réaction d'équation suivante :  $CH_3COOH + HCOO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCOOH$ 
  - a) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction sachant que  $pK_{a2}=3,8$ .
  - b) En déduire l'avancement final  $x_f$  de cette réaction ainsi que le pH de ce mélange.

#### Exercice n°5

- 1) Soit une solution (S) d'un acide AH faible de concentration  $C=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $pH=3$ . A un volume V de la solution (S) on ajoute un volume (4V) d'eau distillée afin de préparer une solution (S'). En s'aidant du matériel suivant proposer un protocole expérimental permettant de préparer la solution (S') :  
**fliales jaugées 25 ml ; 100 ml ; pipette jaugée 5 ml ; 10 ml ; 1 ml.**
- 2) Quel est l'effet de la dilution de la solution (S) sur :
  - la constante d'acidité du couple  $AH/A^-$ .
  - Le pH de la solution S.
  - Le taux d'avancement final de la réaction entre AH et l'eau.

#### Exercice n°6.

Soit deux solutions aqueuses ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de deux monobases  $B_1$  et  $B_2$  de même  $pH=11$  et de concentrations respectives  $C_1$  et  $C_2$ .  $B_1$  est une base forte tandis que  $B_2$  est faiblement ionisée.

- 1) Calculer la valeur de  $C_1$  et justifier que  $C_2 > C_1$
- 2) Dresser le tableau d'avancement volumique, relatif à la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau.
- 3) Exprimer  $\tau_f$  de la réaction précédente en fonction de  $pH$ ,  $pK_e$  et  $C_2$ .
- 4) 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  $B_2$  reste faiblement dissociée.
  - a) Montrer que  $n=5$  et déduire la valeur de  $V_e$ .
  - b) Le taux d'avancement final de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau vaut  $\tau'_f = 0,035$ . Déterminer la valeur de  $C'_2$  et en déduire celle de  $C_2$ .
  - c) Calculer la valeur du  $pK_a$  du couple  $B_2H^+/B_2$

#### Exercice n°7.

- 1) Soit une solution ( $S_1$ ) d'un acide, noté AH de concentration  $C_1$  et de  $pH_1=2,1$ . Le  $pK_a$  du couple  $AH/A^-$  est  $pK_{a1}=2,9$ . Montrer que l'acide est faible, dresser le tableau d'évolution de la réaction de cet acide avec l'eau et calculer les concentrations des entités chimiques autres que l'eau présentes dans cette solution. Déduire la concentration C de ( $S_1$ ). On donne :  $K_a(H_3O^+/H_2O) = 55,5$
- 2) Calculer le taux d'avancement final de la réaction. L'acide est-il faiblement ionisé?
- 3) Quel volume d'eau faut-il ajouter à  $100 \text{ ml}$  de ( $S_1$ ) pour obtenir une solution ( $S_2$ ) de  $pH_2=2,9$ ? Calculer le nouveau taux d'avancement et conclure.

**Exercice n°8.**

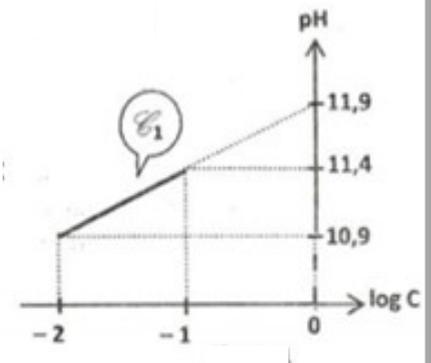
- 1) Soit  $(S_1)$  et  $(S_2)$ , deux solutions aqueuses de deux acides  $A_1H$  et  $A_2H$  de même concentration  $C$  tel que  $pH(S_1) = 2,0$  et  $pH(S_2) = 3,4$ . Dans une fiole jaugée de **100 ml**, contenant un volume  $V_1 = 20$  ml de la solution  $(S_1)$ , on ajoute un volume  $V = 80$  ml d'eau distillée, on obtient une solution  $(S'_1)$  de concentration  $C'$ . Vérifier que  $C' = \frac{C}{5}$ .
- 2) Un pH-mètre a montré que  $pH(S'_1) = pH(S_1) + \log 5$ .
  - a) Montrer que le taux d'avancement avant et après la dilution reste le même.
  - b) Déduire que l'acide  $A_1H$  est un acide fort et vérifier que  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3) Calculer le taux d'avancement de la réaction de l'acide  $A_2H$  avec l'eau et en déduire qu'il est faiblement ionisé. Déduire alors la valeur du  $pK_a$  du couple  $A_2H / A_2^-$ .
- 4) Soit un volume  $V = 20$  ml de la solution  $S_2$ .
  - a) Calculer le volume maximal d'eau distillée qu'on doit ajouter à  $V$  pour que l'acide soit encore considéré comme faiblement ionisé. On donne  $K_a = C \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f}$
  - b) Calculer le volume maximal d'eau distillée qu'on doit ajouter à  $V$  pour que  $\tau_f = 0,5$ .

**Exercice n°9.**

- 1) Soit deux solutions  $(S_1)$  et  $(S_2)$  de deux acides  $A_1H$  et  $A_2H$  de même  $pH = 2,9$ . On prélève un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de chacune de ces solutions et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un volume  $V = 200 \text{ mL}$ . On obtient deux solutions  $(S'_1)$  et  $(S'_2)$  de pH respectifs **4,2** et **3,6**. Calculer la quantité de matière  $n_0$  d'ions hydronium  $H_3O^+$  contenus dans le prélèvement de volume  $V_0$  de  $(S_1)$  et de  $(S_2)$ .
- 2) Calculer les quantités de matières  $n_1$  et  $n_2$  d'ions  $H_3O^+$  contenus respectivement dans les solutions  $(S'_1)$  et  $(S'_2)$  et déduire que  $A_1H$  est un acide fort tandis que  $A_2H$  est un acide faible. Calculer la concentration molaire  $C_1$  de la solution  $(S_1)$ .

**Exercice n°10.**

- 1) Soit trois solutions  $(S_1)$ ,  $(S_2)$  et  $(S_3)$  de bases  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  de même concentration  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et de pH respectifs **11,4** ; **11,1** et **13,0**. Montrer que  $B_1$ ,  $B_2$  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 suivante :
  - a) Vérifier que la base  $B_1$  est faiblement ionisée dans l'eau.
  - b) En précisant les approximations utilisées, établir la relation entre  $pH$  et  $\log C$  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 n°11**

On dispose de deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) de bases B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> de même concentration molaire C<sub>0</sub>. On réalise les deux expériences suivantes :

**1<sup>ère</sup> expérience :**

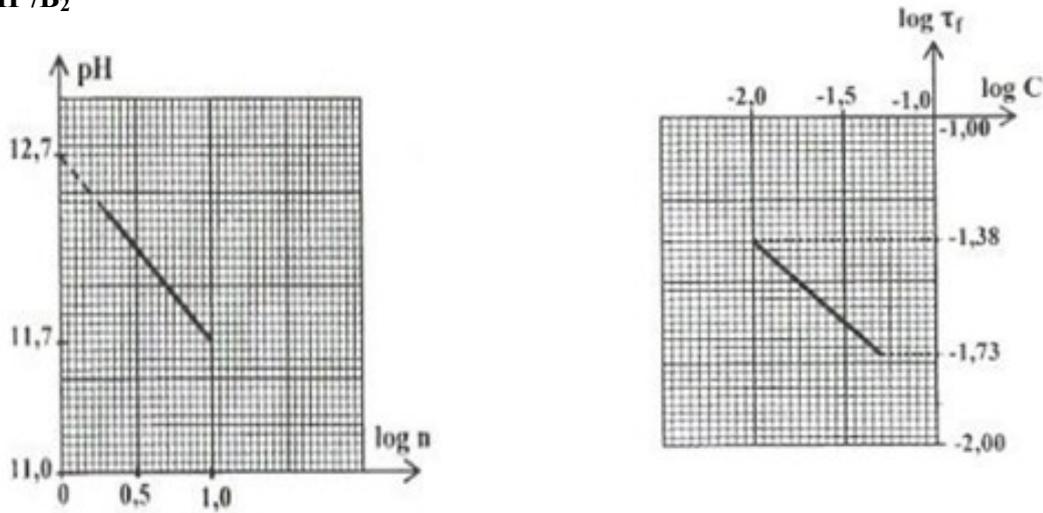
A partir de la solution (S<sub>1</sub>), on prépare par dilutions successives, différentes solutions (S<sub>1</sub>)<sub>n</sub>, on mesure le pH de chacune d'elles et on trace la courbe **pH=f(log n)**.

D'après la courbe, montrer que (S<sub>1</sub>) est une base forte de concentration C<sub>0</sub> = 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

**2<sup>ème</sup> expérience :**

A partir de la solution (S<sub>2</sub>), on prépare par dilutions, différentes solutions (S<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, on mesure le pH de chacune d'elles et le taux d'avancement τ<sub>f</sub> et on trace la courbe **log τ<sub>f</sub> = f(log C)**.

- 1) En exploitant la courbe, montrer que (S<sub>2</sub>) est une solution de base faiblement ionisée et déduire que dans ce cas on a :  $\log \tau_f = -\frac{1}{2} \log \frac{K_a}{K_e} C$ .
- 2) Justifier l'allure de la courbe **log τ<sub>f</sub> = f(log C)**. et déduire la valeur du pKa du couple B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>2</sub>



**Exercice n°12.**

On dispose de 2 solutions de bases (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) de même concentration. On dilue au dixième chacune des deux solutions. On obtient (S<sub>3</sub>) à partir de (S<sub>1</sub>) et (S<sub>4</sub>) à partir de (S<sub>2</sub>). On donne dans le tableau ci-dessous pour chaque solution le pH initial pH<sub>0</sub> et le pH de la solution diluée.

Solutions	(S <sub>1</sub> )	(S <sub>2</sub> )	(S <sub>3</sub> )	(S <sub>4</sub> )
pH	pH <sub>0</sub> =12	pH <sub>0</sub> =11,1	pH=11	pH=10,6

- 1) Déduire que (S<sub>1</sub>) contient une base forte et déterminer sa concentration C<sub>1</sub>.
- 2) Calculer les taux d'avancement finaux τ<sub>f2</sub> et τ<sub>f4</sub> de (S<sub>2</sub>) et (S<sub>4</sub>). Comparer et conclure.
- 3) Montrer que pour une base faiblement ionisée, le taux d'avancement final  $\tau_f = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$
- 4) En déduire l'expression du taux d'avancement final τ<sub>n</sub> après une dilution au n<sup>ème</sup> en fonction de n et τ<sub>f</sub>. Déterminer alors n pour doubler le taux d'avancement final τ<sub>f</sub>.

**Exercice n°13.**

On prépare quatre solutions basiques aqueuses ( $S_1$ ), ( $S_2$ ), ( $S_3$ ) et ( $S_4$ ). On donne ci-contre les concentrations et les pH.

Solution	C (mol.L <sup>-1</sup> )	pH
S <sub>1</sub> (B <sub>1</sub> )	10 <sup>-3</sup>	11
S <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> )	4.10 <sup>-2</sup>	10,9
S <sub>3</sub> (B <sub>3</sub> )	4.10 <sup>-2</sup>	11,7
S <sub>4</sub> (B <sub>4</sub> )	8.10 <sup>-2</sup>	11,7

- 1) Justifier que **NaOH** est l'une de ces quatre bases.
- 2) A **50 cm<sup>3</sup>** de la solution ( $S_1$ ) on ajoute un volume **V<sub>e</sub>** d'eau, le pH varie de **0,4 unité**. Déterminer le pH de la solution obtenue et la valeur du volume **V<sub>e</sub>**.
- 3) Classer B<sub>3</sub> et B<sub>4</sub> par force croissante. Justifier
- 4) La base B<sub>2</sub> est l'ammoniac. La réaction de l'ammoniac avec l'eau est exothermique.
  - a) Calculer  $\tau_f$  de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
  - b) On augmente la température de la solution ( $S_2$ ). Comment varie son **pH** ainsi que le **pKa** du couple  $NH_4^+/NH_3$ .

**Exercice n°14.**

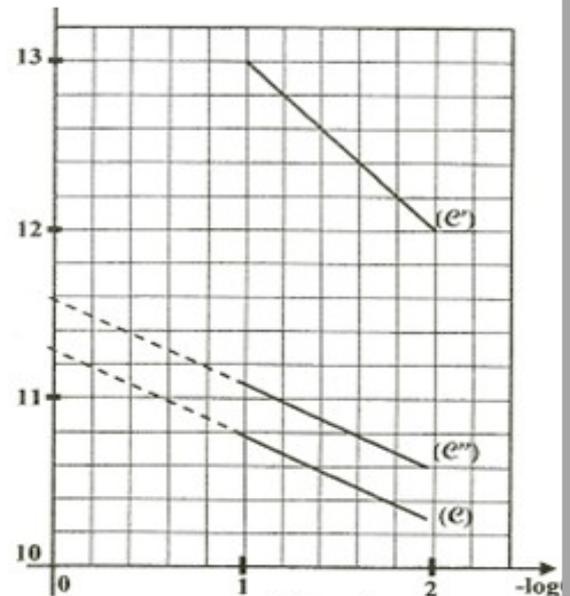
- 1) Soit une solution ( $S_A$ ) d'un acide **AH** de concentration  $C_A=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de **pH =2,9**. Exprimer le taux d'avancement final  $\tau_f$  et calculer sa valeur. Montrer que l'acide AH est faiblement ionisé, déduire alors la relation **pKa = pH – log  $\tau_f$** .
- 2) On prépare par dilution à partir de ( $S_A$ ) deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de même volume **V = 50 ml** et de concentrations respectives  $C_1$  et  $C_2$ . Pour obtenir ( $S_1$ ) on dilue deux fois un volume  $V_{01}$  de ( $S_A$ ) et pour obtenir ( $S_2$ ) on dilue dix fois un volume  $V_{02}$  de ( $S_A$ ).
  - a) Préciser les valeurs de  $V_{01}$  et  $V_{02}$ .
  - b) Décrire brièvement le mode opératoire qui permet de préparer ( $S_1$ ) 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 ; pipette jaugée 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 consignées dans le tableau: compléter le tableau en faisant les calculs nécessaires et calculer la valeur du **pKa** du couple  $AH/A^-$ .

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

**Exercice n°15 Bac math 2017**

Trois solutions (S<sub>1</sub>), (S<sub>2</sub>) et (S<sub>3</sub>) de bases **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>** et **B<sub>3</sub>** de même concentration  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure dans un ordre quelconque du **pH** donne les valeurs : **13,0 ; 10,8 et 11,1**. Sachant que les trois bases sont classées par ordre croissant  $B_2 < B_1 < B_3$ .

- 1) Attribuer en justifiant à chaque solution le pH correspondant et montrer que **B<sub>2</sub>** et **B<sub>1</sub>** sont faiblement ionisées dans l'eau tandis que **B<sub>3</sub>** est forte.
- 2) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'une monobase faiblement ionisée en fonction du **pK<sub>b</sub>**, du couple **BH<sup>+</sup>/B** correspondant, du **pK<sub>e</sub>** et de la concentration **C**.
- 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<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>** et **B<sub>3</sub>**, on mesure séparément le pH correspondant, puis on représente à chaque fois la courbe **pH** en fonction de **(-log C)**. On obtient les courbes (C), (C') et (C'') de la figure.
  - a) Attribuer chaque courbe à la base correspondante
  - b) En exploitant les courbes, déterminer:
    - b<sub>1</sub>- les valeurs de **pK<sub>b1</sub>** et **pK<sub>b2</sub>** respectivement des couples **B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>2</sub>** ;
    - b<sub>2</sub>- les valeurs des concentrations molaires **C'<sub>1</sub>** et **C'<sub>2</sub>** respectivement des solutions (S'<sub>1</sub>) et (S'<sub>2</sub>), correspondant aux bases **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>**, ayant le même **pH** de valeur **10,6**.



**Exercice n°16. Bac 2015 Sc exp**

On considère une solution (S<sub>1</sub>) d'acide éthanóïque **CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H**, de concentration initiale  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et de **pH = pH<sub>1</sub>**. Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau dans (S<sub>1</sub>) est  $\tau_f = 9 \cdot 10^{-3}$  et le  $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = \text{pK}_a$ .

- 1-a- Montrer que **CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H** est un acide faible. Ecrire l'équation de sa réaction chimique avec l'eau.
- b- Etablir en fonction de  $\tau_f$  et de  $C_1$ , l'expression de **pH<sub>1</sub>** et celle de **pK<sub>a</sub>**, en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.
- c- Calculer **pH<sub>1</sub>** et vérifier que **pK<sub>a</sub> = 4,75**.
- 2- A partir d'un volume **V<sub>1</sub>** de (S<sub>1</sub>), on réalise une dilution, par l'ajout d'un volume **V<sub>e</sub>** d'eau pure de façon que l'acide éthanóïque 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 éthanóïque 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:  $\text{pH}_S = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \cdot \log\left(\frac{C_1}{C}\right)$ , calculer **pH<sub>S</sub>** et  $\tau_f$  quand le volume d'eau ajoutée est  $V_e = 3V_1$ .
  - c- Préciser l'effet de cette dilution sur :
    - c<sub>1</sub>- la constante d'acidité **K<sub>a</sub>**, du couple **CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>**;
    - c<sub>2</sub>- le **pH** de la solution.
- 3- On dispose d'une solution aqueuse (S<sub>2</sub>), d'acide méthanoïque **HCO<sub>2</sub>H** faiblement dissocié dans l'eau, de concentration molaire initiale  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et ayant un **pH<sub>S</sub> = pH<sub>2</sub> = 2,37**.
  - a- Vérifier que le **pK<sub>a</sub>**, du couple **HCO<sub>2</sub>H / HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>** est égal à **3,75**.
  - b- Comparer les forces de l'acide éthanóïque et de l'acide méthanoïque.

Active  
Accédez



**Exercice n°17 bac 2017 S exp**

On prépare par dilution, à partir d'une solution aqueuse (S<sub>1</sub>) d'une monobase (B) de concentration molaire C<sub>1</sub>, deux solutions aqueuses (S<sub>2</sub>) et (S<sub>3</sub>) de concentrations molaires respectives C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>. On désigne par τ<sub>f</sub> le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (B) avec l'eau. Pour la solution (S<sub>3</sub>), la plus diluée, le taux d'avancement final est τ<sub>f3</sub> = 3,98.10<sup>-2</sup> et le pH a pour valeur pH<sub>3</sub> = 10,6.

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

Solution	(S <sub>1</sub> )	(S <sub>2</sub> )	(S <sub>3</sub> )
Volume de la solution d'acide ajouté à l'équivalence V <sub>aEi</sub> (mL) (i = 1 ; 2 ; 3)	20	10	4

- a- Déterminer les valeurs de C<sub>a</sub>, C<sub>2</sub> et du rapport  $\frac{C_1}{C_3}$ .
- b- On dispose du matériel suivant :
  - un flacon contenant 100 mL de la solution (S<sub>1</sub>) ;
  - 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<sub>3</sub>) à partir de la solution (S<sub>1</sub>).