

Ex. n°1 : (Contrôle 2021 Sciences)

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 devant ceux provenant de l'ionisation de chacune des monobases étudiées.

On considère une solution aqueuse (S) d'une monobase faible B, de concentration molaire C et de pH donné. On suppose que la monobase B est faiblement ionisée dans (S).

- 1) a- Écrire l'équation de la réaction de la monobase B avec l'eau.
 b- Le taux d'avancement final de la réaction de la monobase B avec l'eau dans la solution (S) est noté τ_f . Exprimer τ_f en fonction du pH de la solution (S), sa concentration C et pK_e .
 c- Montrer que τ_f s'écrit : $\tau_f = 10^{pK_a - pH}$; où $pK_a = pK_a(BH^+/B)$.
- 2) On prépare deux solutions aqueuses (S₁) et (S₂) contenant respectivement les monobases faibles B₁ et B₂ et de concentrations molaires respectives C₁ et C₂. Les deux monobases B₁ et B₂ sont supposées faiblement ionisées dans leurs solutions respectives. On mesure le pH de chacune des solutions aqueuses (S₁) et (S₂). Les pH des deux solutions, les valeurs des τ_f et les valeurs des pK_a relatifs aux monobases B₁ et B₂ sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S ₁)	(S ₂)
pH	11,10	11,45
τ_f	$1,26 \cdot 10^{-2}$
pK_a	9,9

Reproduire et compléter le tableau ci-dessus.

- 3) a- Comparer les forces relatives des monobases B₁ et B₂.
 b- Vérifier que $C_1 \approx C_2 \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 4) On désire préparer une solution aqueuse (S'₂) par dilution avec de l'eau distillée de la solution (S₂) contenant la monobase B₂, tout en respectant la condition : $\tau_f \leq 0,05$ (base faiblement ionisée).
 a- Montrer que le pH de la solution diluée (S'₂), noté pH', est tel que : $pH' \geq 11,20$.
 b- Déterminer la valeur de la concentration minimale C_{2min} telle que la monobase B₂ reste faiblement ionisée dans (S'₂).

Corrigé



b- $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{K_e}{[H_3O^+] \times C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$

c- $\tau_f = 10^{pK_a - pH}$; approximation exigée ($\tau_f \ll 1$)

2) $\tau_{f2} = 10^{pK_{a2} - pH_2} = 10^{9,9 - 11,45} = 2,81 \cdot 10^{-2}$

$pK_{a1} = \log \tau_{f1} + pH_1 = 9,2$

3) a- $pK_{a1} < pK_{a2} \Rightarrow B_2$ est une base plus forte que B_1 .

b- $C_1 = \frac{10^{pH_1 - pK_e}}{\tau_{f1}} = 9,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$C_2 = \frac{10^{pH_2 - pK_e}}{\tau_{f2}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Donc : $C_1 \approx C_2 \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

4) a-

$\tau_f \leq 0,05 \Rightarrow pK_a - pH' \leq \log 0,05 \Rightarrow pH' \geq pK_a - \log 0,05 \Rightarrow pH' \geq 11,2 : pH'_{\min} = 11,2$

b- $C_{2\min} = \frac{10^{pH'_{\min} - pK_e}}{10^{pK_{a2} - pH'_{\min}}} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ex. n°2 : (Contrôle 2011 Sciences)

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

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 $\text{pH} = 11,1$ 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 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 :

$$\tau_f = \frac{10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}}{C_2},$$
 - 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 $[\text{H}_3\text{O}^+]_{S_2} = K_a \tau_f$,
 - 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 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.

Corrigé

1. - Opération réalisée : la dilution

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

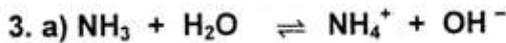
$$2. a) n_0 = [\text{OH}^-]_0 V_0 = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} V_0 = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_0}} V_0 = \frac{10^{-14}}{10^{-11,1}} 5 \cdot 10^{-3} = 6,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$b) n_1 = [\text{OH}^-]_1 V = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1} V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_1}} V = \frac{10^{-14}}{10^{-9,8}} 0,1 = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

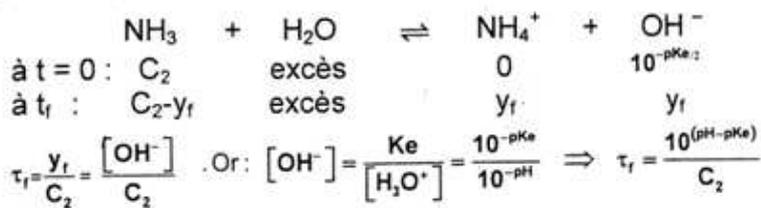
$$n_2 = [\text{OH}^-]_2 V = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2} V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_2}} V = \frac{10^{-14}}{10^{-10,4}} 0,1 = 2,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

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^-
 \Rightarrow 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 :



$$\tau_f = 1,26 \cdot 10^{-2} < 0,05 \Rightarrow \text{NH}_3 \text{ est faiblement ionisée dans l'eau.}$$

c)

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

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

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

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

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

4. a) On a : $\tau'_f = \frac{10^{(\text{pH}_2 - \text{p}K_a)}}{C'_2}$, avec $\text{pH}_2 = 10,4$ et $C'_2 = \frac{C_2 V_0}{V}$,

d'où : $\tau'_f = 5 \cdot 10^{-2}$

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.



Ex. n°3 : (Concours réorientation Monastir 2016)

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

On considère deux solutions aqueuses (S_1) et (S_2) de même pH = 2,9 :

- (S_1) est une solution aqueuse d'un monoacide A_1H ;
- (S_2) est une solution aqueuse d'un monoacide A_2H .

On prélève séparément un volume $V_0 = 10\text{mL}$ de chacune de ces solutions et on complète dans chaque cas avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un volume $V = 200\text{mL}$ de solution. On obtient ainsi deux nouvelles solutions (S'_1) et (S'_2) de pH respectifs 4,2 et 3,6.

1) a- 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).

b- Calculer les quantités de matières n_1 et n_2 d'ions H_3O^+ contenus respectivement dans les solutions (S'_1) et (S'_2).

c- En déduire que A_1H est un monoacide fort tandis que A_2H est un monoacide faible.

d- Calculer la concentration C_1 de la solution aqueuse (S_1) du monoacide A_1H .

2) Sachant que le monoacide A_2H est l'acide éthanoïque CH_3COOH et la concentration de (S_2) est $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.

a- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

b- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction en fonction de pH et C_2 quand on pourra négliger les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.

c- Calculer τ_f et vérifier que l'acide éthanoïque est faiblement ionisé dans l'eau.

d- Montrer que la constante d'acidité K_a du couple CH_3COOH / CH_3COO^- s'écrit : $K_a = C_2 \cdot \tau_f^2$.

Vérifier que le pKa du couple CH_3COOH / CH_3COO^- est égal à 4,8.

3) Calculer le taux d'avancement final τ'_f de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans la solution (S'_2) et déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau.

4) On prélève un volume $V_A = 5\text{mL}$ de la solution (S_1) qu'on dose par une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire C_B . Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_B = 25\text{mL}$.

a- Ecrire l'équation de la réaction de dosage et montrer qu'elle est totale.

b- Calculer la concentration molaire C_B de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée.

c- On prélève un volume $V_A = 5\text{mL}$ de la solution (S_1) qu'on dilue 10 fois avant de la doser avec la solution (S_B) d'hydroxyde de sodium. Donner le volume de la solution (S_B) d'hydroxyde de sodium qu'on doit verser pour atteindre l'équivalence ainsi que le pH du mélange obtenu à l'équivalence.

Corrigé

1)a-	$n_0 = [H_3O^+]_0 \cdot V_0 = 10^{-pH} \cdot V_0 \Rightarrow n_0 = 10^{-2,9} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,258 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
b-	$n_1 = [H_3O^+]_1 \cdot V = 10^{-pH_1} \cdot V \Rightarrow n_1 = 10^{-4,2} \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ $n_2 = [H_3O^+]_2 \cdot V = 10^{-pH_2} \cdot V \Rightarrow n_2 = 10^{-3,6} \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
c-	La dilution de (S ₁) conserve le nombre de moles n ₁ de H ₃ O ⁺ n ₁ = n ₀ => A ₁ H est un monoacide fort. La dilution de (S ₂) fait augmenter le nombre de moles n ₂ de H ₃ O ⁺ n ₂ > n ₀ => A ₂ H est un monoacide faible.
d-	$C_1 = 10^{-pH} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
2)a-	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$
b-	On néglige les ions H ₃ O ⁺ provenant de l'ionisation propre de l'eau. $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{[H_3O^+]}{C_2} \Rightarrow \tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_2}$
c-	$\tau_f = \frac{10^{-2,9}}{0,1} = 1,26 \cdot 10^{-2} < 0,05$ => l'acide éthanóïque est faiblement ionisé dans l'eau
d-	$K_a = C_2 \cdot \tau_f^2$ $pK_a = 4,8$
3)	$\tau'_f = \frac{10^{-pH}}{C'_2} = \frac{10^{-pH}}{C_2} \cdot \frac{V}{V_0} = \frac{10^{-3,6}}{0,1} \cdot \frac{200}{10} = 5 \cdot 10^{-2}$ $\tau'_f > \tau_f \Rightarrow$ La dilution favorise l'ionisation de l'acide éthanóïque.
4)a	- Equation de la réaction de l'acide fort avec la base forte $H_3O^+ + A^- + Na^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O + Na^+ + A^-$ $K = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{K_e} = 10^{pK_e} = 10^{14} > 10^4$ La réaction de dosage est pratiquement totale.
b-	A l'équivalence $C_1 V_A = C_B \cdot V_{BE}$: $C_B = \frac{C_1 V_A}{V_{BE}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{25} = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
c-	$V_{BE} = \frac{(\frac{C_1}{10})(10 V_A)}{C_B} = \frac{C_1 \cdot V_A}{C_B} = 25 \text{ mL}$ La dilution ne fait pas varier la quantité de matière, d'où V _{BE} = 25 mL. Le pH du mélange obtenu à l'équivalence = 7.

Ex. n°4 : (Concours réorientation sousse 2017)

Toutes les expériences ont lieu à 25°C où le pK_e = 14.

1) À 25°C, on dispose d'une solution aqueuse S d'un acide faible, HSO₄⁻ de concentration molaire C₁ = 0,1 mol.L⁻¹ et de pK_{a1} = 1,54

a- Écrire l'équation de la réaction de l'ionisation de l'acide dans l'eau.

b- Montrer que le taux d'avancement final de cette réaction s'exprime par :

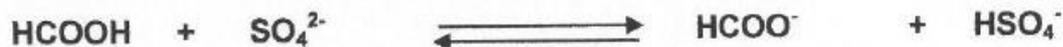
$$\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_1}$$

Calculer τ_f. Conclure.

c- Exprimer la constante d'acidité K_{a1} du couple HSO₄⁻ / SO₄²⁻ en fonction de, C et τ_f.
Calculer K_{a1}

d- On prélève un volume V₀, de la solution (S), auquel on ajoute un volume V_e d'eau :
Expliquer Comment varie τ_f dans ce cas ? Conclure.

2) On fait réagir une solution de HCOOH avec solution de SO₄²⁻ suivant l'équation



A 25° C la constant d'équilibre de système est k = 10⁻².

a. Déterminer la valeur de pK_{a2} du couple HCOOH / HCOO⁻ et comparer la force de deux acide

b. A la date t=0 , les concentrations molaires dans le mélange sont :

$$[\text{HCOOH}] = [\text{HSO}_4^-] = C_1 \text{ et } [\text{HCOO}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C_1}{10}$$

i) Exprimer le taux d'avancement final τ_f de réaction qui a évolué spontanément en fonction de l'avancement volumique final y_f et C₁

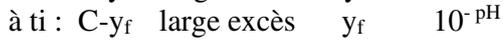
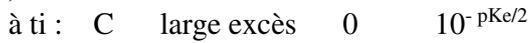
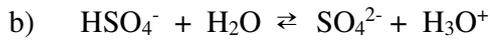
ii) Montrer que la constante d'équilibre K = $\frac{(10-\tau_f)(1-\tau_f)}{(10+\tau_f)(1+\tau_f)}$. Déduire la valeur de τ_f

c. Le système étant en équilibre, on ajoute 20 mL d'eau distillée. Le système reste-t-il en équilibre ? Justifier



Corrigé

1/ a) HSO_4^- est un acide faible, il réagit partiellement avec l'eau :



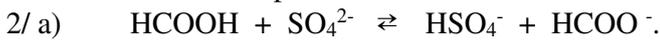
$\tau_f = \frac{y_f}{y_{\text{max}}}$ avec y_{max} est la valeur de y lorsque le réactif limitant disparaît totalement : $y_{\text{max}} = C$;

Et $y_f = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ car pour $\text{pH} < 6$ à 25°C , on peut négliger les ions H_3O^+ issus de l'ionisation propre de l'eau devant ceux issus de l'ionisation de l'acide dans l'eau. D'où : $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$.

$\tau_f = \frac{10^{-1,54}}{0,1} = 0,288$. $\tau_f > 0,05$ donc l'acide faible HSO_4^- n'est pas faiblement ionisé.

c) $K_{a1} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HSO}_4^-]_f} = \frac{y_f^2}{C - y_f} = \frac{(C \cdot \tau_f)^2}{C - C \cdot \tau_f} = \frac{C \cdot \tau_f^2}{1 - \tau_f}$. $K_{a1} = \frac{0,1 \times 0,288^2}{1 - 0,288} = 1,16 \cdot 10^{-2}$.

d) Lorsqu'on dilue une solution, sa concentration C diminue et comme K_a reste le même, τ_f augmente. Plus un acide faible est dilué, plus il est ionisé.



La constante d'équilibre associée à cette équation est :

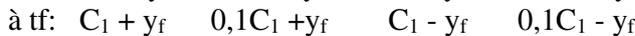
$$K_a = \frac{[\text{HSO}_4^-]_f \cdot [\text{HCOO}^-]_f}{[\text{SO}_4^{2-}]_f \cdot [\text{HCOOH}]_f} = \frac{[\text{HSO}_4^-]_f}{[\text{SO}_4^{2-}]_f} \cdot \frac{[\text{HCOO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HCOOH}]_f} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

D'où : $K_{a2} = K \cdot K_{a1} = 1,16 \cdot 10^{-4}$ et par suite : $\text{p}K_{a2} = -\log K_{a2} = 3,93$.

$K_{a2} > K_{a1}$ donc l'acide HSO_4^- est plus fort que l'acide HCOOH .

b-i) $\Pi_i = \frac{[\text{HSO}_4^-]_i \cdot [\text{HCOO}^-]_i}{[\text{SO}_4^{2-}]_i \cdot [\text{HCOOH}]_i} = \frac{C_1 \times 0,1}{C_1 \times 0,1} = 1 > K$, d'après la loi d'action de masse le système évolue

spontanément dans le sens de la réaction inverse.



* $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\text{max}}} = \frac{y_f}{0,1C_1}$.

b-ii) $K_a = \frac{[\text{HSO}_4^-]_f \cdot [\text{HCOO}^-]_f}{[\text{SO}_4^{2-}]_f \cdot [\text{HCOOH}]_f} = \frac{(C_1 - y_f)(0,1C_1 - y_f)}{(C_1 + y_f)(0,1C_1 + y_f)} = \frac{(C_1 - 0,1C_1\tau_f)(0,1C_1 - 0,1C_1\tau_f)}{(C_1 + 0,1C_1\tau_f)(0,1C_1 + 0,1C_1\tau_f)} = \frac{(10 - \tau_f)(1 - \tau_f)}{(10 + \tau_f)(1 + \tau_f)}$

$K = 0,01$; d'où : $0,1(10 + \tau_f)(1 + \tau_f) - (10 - \tau_f)(1 - \tau_f) = 0$ avec : $0 < \tau_f < 1$.

Tout calcul fait on trouve : $\tau_f = 0,79$.

c) A l'équilibre dynamique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{HCOOH}]} = \frac{\frac{n(\text{HSO}_4^-)}{V_s} \cdot \frac{n(\text{HCOO}^-)}{V_s}}{\frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{V_s} \cdot \frac{n(\text{HCOOH})}{V_s}} = \frac{n(\text{HSO}_4^-) \cdot n(\text{HCOO}^-)}{n(\text{SO}_4^{2-}) \cdot n(\text{HCOOH})} = K.$$

Lorsqu'on ajoute de l'eau, V_s augmente, le système n'évolue pas.



Ex. n°5 : (Principale 2015 Maths)

Toutes les solutions sont considérées à 25 °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.

2- a- Exprimer le taux d'avancement final τ_f , de la réaction de l'acide AH avec l'eau, en fonction du 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 : $K_a = \frac{10^{-pH} \cdot \tau_f}{1 - \tau_f}$.

c- Vérifier que le pK_a du couple AH / A⁻ 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 τ_f correspondants sont consignés dans le tableau ci-contre.

c₁- Reproduire puis compléter le tableau précédent en faisant les calculs nécessaires.

c₂- Calculer la valeur du pK_a du couple AH / A⁻.

c₃- 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 ⁻	CH ₃ CO ₂ H / CH ₃ CO ₂ ⁻	HNO ₂ / NO ₂ ⁻
pK_a	7,4	4,8	3,3

Corrigé

1-

	AH	+	H ₂ O	↔	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
t=0	C _A		En excès		0		10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹
t	C _A - γ		En excès		γ		γ
t _f	C _A - γ _f		En excès		γ _f		γ _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- $K_0 = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+](\tau_f C_A)}{C_A(1-\tau_f)} = \frac{10^{-pH} \cdot \tau_f}{1-\tau_f}$

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- v₀₁ = 0,5 V = 25 mL

b- Prélevez v₀₁ = 25 mL de (S_A) à l'aide d'une pipette jaugée de 25 mL et le verser dans une fiole jaugée de 50 mL, ajouter de l'eau distillée au 2/3 de la contenance de la fiole jaugée et agiter; puis compléter par l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge et agiter à l'aide pour homogénéiser le mélange \Rightarrow on obtient (S_{A1})

c-c₁

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-c₂ pK_a = 4,8

c-c₃ pK_a = 4,8 \Rightarrow le couple AH / A⁻ est CH₃CO₂H / CH₃COO⁻.

Ex. n°6 : (Contrôle 2015 Sciences)

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 (S₁) d'acide éthanoïque CH₃CO₂H, de concentration initiale C₁ = 0,2 mol.L⁻¹ et de pH = pH₁. Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans (S₁) est $\tau_f = 9.10^{-3}$ et le $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = pK_a$.

1-a- Montrer que CH₃CO₂H est un acide faible. Ecrire l'équation de sa réaction chimique avec l'eau.

b- Etablir en fonction de τ_f et de C₁, l'expression de pH₁ et celle de pK_a, en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.

c- Calculer pH₁ et vérifier que pK_a = 4,75.

2- A partir d'un volume V₁ de (S₁), 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 τ_f de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans (S)

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

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_S et τ_f quand le volume d'eau ajoutée est V_e = 3V₁.

c- Préciser l'effet de cette dilution sur :

c₁- la constante d'acidité K_a du couple CH₃CO₂H / CH₃CO₂⁻;

c₂- le pH de la solution.

3- On dispose d'une solution aqueuse (S₂), d'acide méthanoïque HCO₂H faiblement dissocié dans l'eau, de concentration molaire initiale C₂ = 0,1 mol.L⁻¹ et ayant un pH_S = pH₂ = 2,37.

a- Vérifier que le pK_a du couple HCO₂H / HCO₂⁻ est égal à 3,75.

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



Corrigé

1-a- $\tau_{f1} = 0,910^{-2} < 1$ donc l'acide éthanoïque est faible, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$

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

ions OH^- et H_3O^+ provenant de l'eau sont négligeables donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \tau_{f1} = \frac{y_f}{C_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_1} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C_1}$

$\tau_{f1} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C_1}$ ce qui donne $\text{pH}_1 = -\log(\tau_{f1} \cdot C_1)$ $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_1 - y_f} = \frac{C_1 \cdot \tau_{f1}^2}{1 - \tau_{f1}}$ or $\tau_{f1} \ll 1$, on a $K_{a1} = C_1 \tau_{f1}^2$

$\text{p}K_{a1} = -\log(C_1 \tau_{f1}^2)$

c- $\text{pH}_1 = 2,74$, $\text{p}K_{a1} = 4,75$

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

b- $n(\text{acide éthanoïque avant dilution}) = n(\text{acide éthanoïque après dilution})$, $C_1 V_1 = C \cdot (V_1 + V_e) = 4 C \cdot V_1 \Rightarrow \frac{C_1}{C} = 4$

$\Rightarrow \text{pH}_5 = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_1}{C}\right) = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log(4) = 2,74 + 0,3 = 3,04$. * $\tau_f = \tau_{f1} \sqrt{\frac{C_1}{C}} = 0,9 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{4} = 1,8 \cdot 10^{-2}$

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

c_2 - $\text{pH}_1 = 2,74$ et $\text{pH}_5 = 3,04$, la dilution a pour effet une augmentation du pH.

3)a- $\tau_{f2} = \frac{y_{f2}}{C_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_2} = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C_2} = 4,26 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = C_2 \tau_{f2}^2 = 0,1 \cdot (4,26)^2 \cdot 10^{-4} = 18,19 \cdot 10^{-5}$, d'où $\text{p}K_{a2} = 3,75$

b- * $\text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a1}$ HCO_2H est un acide est plus fort que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. On peut répondre à cette question en comparant les valeurs de τ_f et τ_{f1} pour déduire l'acide le plus fort.

Ex. n°7 : (Principale 2021 Maths)

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

On dispose d'une solution aqueuse S_0 d'une monobase faible **B** de $pH_0 = 11,00$ et de concentration molaire initiale C_0 . On se propose de déterminer la valeur de C_0 ainsi que celle du pK_a relatif à la monobase **B**. Pour ce faire, on prélève un volume V_0 de la solution mère S_0 et on lui ajoute à chaque fois un volume V_{e_x} d'eau distillée, tel que : $V_{e_x} = xV_0$; avec x un nombre positif ne dépassant pas une certaine valeur bien déterminée. Ainsi, on prépare différentes solutions aqueuses diluées S_x de la monobase **B**, chacune de concentration molaire C_x et de volume supposé égal à : $V_{S_x} = V_0 + V_{e_x}$.

Pour chaque valeur de x , on mesure le pH de la solution S_x , noté pH_x . Un système informatisé d'acquisition de données, permet de calculer le taux d'avancement final τ_{f_x} de la réaction d'ionisation de la monobase **B** dans la solution S_x correspondante et de tracer la courbe $\tau_{f_x}^2 = f(x)$ traduisant l'évolution de $\tau_{f_x}^2$ en fonction de x . On obtient la courbe (c) de la figure 1.

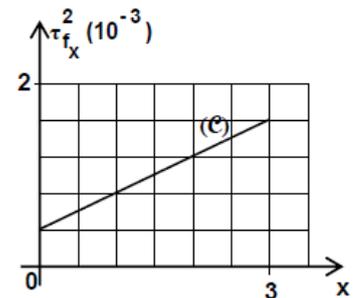


Figure 1

1) Montrer que : $C_x = \frac{C_0}{x + 1}$.

2) En appliquant une première approximation que l'on donnera, montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de la monobase **B** dans l'eau dans la solution S_x s'exprime par : $\tau_{f_x} = \frac{10^{(pH_x - pK_e)}}{C_x}$.

3) a- En appliquant une deuxième approximation que l'on donnera, montrer que C_x et τ_{f_x} vérifient la relation :

$$C_x \tau_{f_x}^2 = \frac{K_e}{K_a} ; \text{ avec } K_a \text{ la constante d'acidité du couple acide/base relatif à la monobase } B.$$

b- Dédurre la relation : $\tau_{f_x}^2 = ax + b$; où a et b deux constantes à exprimer en fonction de K_e , K_a et C_0 .

c- En exploitant cette dernière relation et la courbe (c) de la figure 1, déterminer les valeurs de C_0 et pK_a .

4) En tenant compte des approximations appliquées précédemment, déduire l'expression de pH_0 en fonction de C_0 , pK_a et pK_e . Retrouver sa valeur numérique.

Corrigé

$$1) C_0 V_0 = (V_0 + V_e) C_x = V_0 (1+x) C_x \text{ d'où } C_x = \frac{C_0}{x+1}$$

$$2) \tau_{f_x} = \frac{[\text{BH}^+]_{S_x}}{C_x}$$

1^{ère} approximation : on néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de la monobase B d'où :

$$[\text{BH}^+]_{S_x} \approx [\text{OH}^-]_{S_x} = 10^{(\text{pH}_x - \text{pK}_e)} \text{ donc } \tau_{f_x} = \frac{10^{(\text{pH}_x - \text{pK}_e)}}{C_x}$$

$$3) a) K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_e [\text{B}]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_e C_x (1 - \tau_{f_x})}{(C_x \tau_{f_x})^2}$$

2^{ème} approximation : la monobase B est faiblement ionisée dans l'eau

$$\text{d'où } 1 - \tau_{f_x} \approx 1 \text{ ainsi } K_a = \frac{K_e}{C_x \tau_{f_x}^2} \text{ donc } C_x \tau_{f_x}^2 = \frac{K_e}{K_a}$$

$$b) C_x \tau_{f_x}^2 = \frac{K_e}{K_a} \text{ par suite } \tau_{f_x}^2 = \frac{K_e}{K_a C_x} \text{ or } C_x = \frac{C_0}{x+1}$$

$$\text{donc } \tau_{f_x}^2 = \frac{K_e}{K_a C_0} x + \frac{K_e}{K_a C_0} = ax + b \text{ avec } a = b = \frac{K_e}{K_a C_0}$$

$$c) \tau_{f_0} = \frac{10^{(\text{pH}_0 - \text{pK}_e)}}{C_0} \text{ d'où } C_0 = \frac{10^{(\text{pH}_0 - \text{pK}_e)}}{\tau_{f_0}} \text{ or } \text{pH}_0 = 11; \text{pK}_e = 14 \text{ et d'après}$$

$$\text{la courbe (e), } \tau_{f_0} = \sqrt{0,4 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ donc } C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$b = \frac{K_e}{K_a C_0} \text{ par suite } K_a = \frac{K_e}{b C_0}$$

$$\text{D'après la courbe (e), } b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ d'où } K_a = 5 \cdot 10^{-10} \text{ donc } \text{pK}_a = 9,3.$$

$$4) C_x \tau_{f_x}^2 = \frac{K_e}{K_a} \text{ par suite } C_0 \tau_{f_0}^2 = \frac{K_e}{K_a} \text{ or } \tau_{f_0} = \frac{10^{(\text{pH}_0 - \text{pK}_e)}}{C_0}$$

$$\text{d'où } C_0 \frac{10^{2(\text{pH}_0 - \text{pK}_e)}}{C_0^2} = \frac{K_e}{K_a} \text{ ou encore } \frac{10^{2(\text{pH}_0 - \text{pK}_e)}}{C_0} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\text{il vient } 2(\text{pH}_0 - \text{pK}_e) = \text{pK}_a - \text{pK}_e + \log C_0$$

$$\text{donc } \text{pH}_0 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_0)$$

$$\text{or } C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pK}_e = 14 \text{ et } \text{pK}_a = 9,3 \text{ donc } \text{pH}_0 = 11.$$

Ex. n°8 : (Principale 2017 Sciences)

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 (S₁) d'une monobase (B) de concentration molaire C₁, deux solutions aqueuses (S₂) et (S₃) de concentrations molaires respectives C₂ et C₃. On désigne par τ_f le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (B) avec l'eau. Pour la solution (S₃), la plus diluée, le taux d'avancement final est $\tau_{f3} = 3,98.10^{-2}$ et le pH a pour valeur $pH_3 = 10,6$.

- 1) Justifier que la monobase (B) est faible.
- 2) Pour toute solution (S_i) (i = 1 ; 2 ; 3), on désigne par C_i, pH_i et τ_{fi} , respectivement sa concentration molaire, son 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 τ_{fi} en fonction de pH_i, pK_e et C_i. En déduire que C₃ = 10⁻² mol.L⁻¹.
- 3) a- Montrer, en justifiant les approximations utilisées, que pour chacune des trois solutions étudiées le pH s'écrit : $pH_i = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C_i)$; où K_a est la constante d'acidité du couple BH⁺ / B.
 - b- En déduire la valeur du pK_a du couple BH⁺ / B.
- 4) On effectue séparément le dosage d'un même volume V_b = 20 mL de chacune des trois solutions (S₁), (S₂) et (S₃) 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} (mL) (i = 1 ; 2 ; 3)	20	10	4

a- Déterminer les valeurs de C_a, C₂ et du rapport $\frac{C_1}{C_3}$.

- b- On dispose du matériel suivant :
- un flacon contenant 100 mL de la solution (S₁) ;
 - 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 (S₃) à partir de la solution (S₁).

Corrigé

1- $\tau_B < 1 \Rightarrow$ la base (B) est faible.

2- a-

Equation chimique		$B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$			
Etat du système à	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
t _{initial}	0	C _i	en excès	$10^{-pK_e/2}$	0
t _{final}	y _{fi}	C _i - y _{fi}	en excès	y _{fi}	y _{fi}

b- $\tau_{fi} = \frac{y_{fi}}{C_i} = \frac{[OH^-]}{C_i} = \frac{10^{(pH_i - pK_e)}}{C_i}$

$\tau_B = \frac{10^{(pH_3 - pK_e)}}{C_3} \Rightarrow C_3 = \frac{10^{(pH_3 - pK_e)}}{\tau_B}$; AN : $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3- a- $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}}{[BH^+]_{\text{eq}}}$ avec $[BH^+] = [OH^-]$ et $[B] = C_i$; ($\tau_{fi} < \tau_{B2} < \tau_B < 0,05$)

$K_a = \frac{C_i [H_3O^+]^2}{K_e}$

$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_i)$

b- $pK_a = 2pH_3 - pK_e - \log C_3 = 9,2$

4- a-

$C_a = \frac{C_3 V_b}{V_{aE3}}$ AN : $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$C_2 = \frac{C_a V_{aE2}}{V_b}$ AN : $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$\frac{C_1}{C_3} = \frac{V_{aE1}}{V_{aE3}}$ AN : $\frac{C_1}{C_3} = 5$

b- $\frac{C_1}{C_3} = 5$ est le nombre de dilution : $V = V_{eau} + V_o = 5 V_o$; d'où : $V_o = V/5$.

Donc la capacité de la pipette doit être le 1/5 de la capacité de la fiole jaugée.

A l'aide de la pipette jaugée de 10 mL, on prélève 10 mL de la solution (S₁) que l'on verse dans la fiole jaugée de 50 mL puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



Ex. n°9 : (Principale 2017 Maths)

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.

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 pK_b du couple BH^+/B correspondant, du pK_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 (\mathcal{C}), (\mathcal{C}') et (\mathcal{C}'') 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 :
 - b₁-les valeurs des constantes pK_{b1} et pK_{b2} respectivement des couples B_1H^+/B_1 et B_2H^+/B_2 ;
 - b₂- 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.

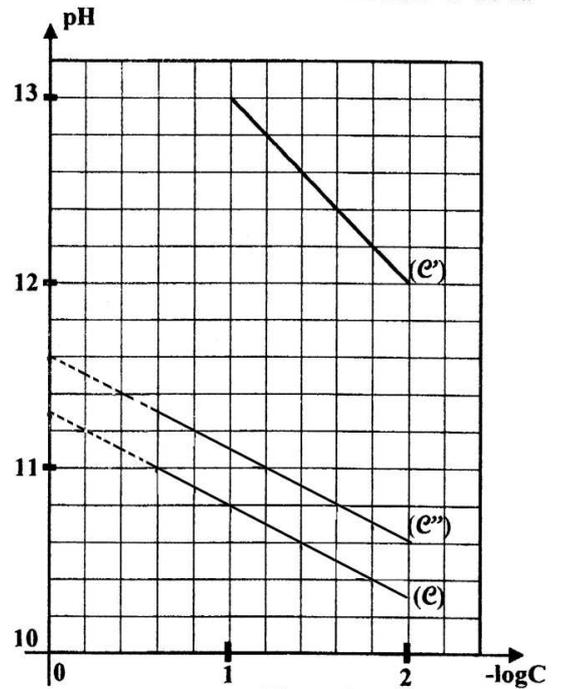


Figure 1

Corrigé

1) a- A concentrations égales, la base la plus forte a le pH le plus élevé

Solution	(S ₂)	(S ₁)	(S ₃)
pH	10,8	11,1	13,0



1) b-

$pH(S_3) = 13 = 14 + \log C_0$; ($C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) par suite B₃ est une base forte.
 $pH(S_1) = 11,1 \neq 14 + \log C_0$ par suite B₁ est une base faible.
 Il est de même pour la base B₂ du fait que $pH(S_2) = 10,8 \neq 14 + \log C_0$

1) c- $\tau_{f_1} = \frac{10^{pH(S_1) - pK_e}}{C_0} = 10^{-1,9} = 1,25 \cdot 10^{-2}$; $\tau_{f_2} = \frac{10^{pH(S_2) - pK_e}}{C_0} = 10^{-2,2} = 6,3 \cdot 10^{-3}$
 $\tau_{f_1} < 5 \cdot 10^{-2}$ et $\tau_{f_2} < 5 \cdot 10^{-2}$ par suite B₁ et B₂ sont faiblement ionisées.

2) Pour le couple BH⁺/B ; $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

- On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau d'où $[OH^-] = [BH^+]$

- La base B est faiblement ionisée d'où $[B] \approx C$, ainsi $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C}$ par suite

$K_b = \frac{K_e^2 \cdot 10^{2pH}}{C}$ il vient $pH = \frac{1}{2}(2pK_e - pK_b) + \frac{1}{2} \log C$

3) a- Pour $C = C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

$pH(S_2) = 10,8$ donc la courbe (C) correspond à la base B₂.
 $pH(S_1) = 11,1$ donc la courbe (C'') correspond à la base B₁.
 $pH(S_3) = 13,0$ donc la courbe (C') correspond à la base B₃.

3) b₁- Les courbes (C) et (C'') coupent l'axe vertical respectivement pour :

$pH_0(S_1) = \frac{1}{2}(2pK_e - pK_{b_1}) = 11,6$ d'où $pK_{b_1} = 4,8$

$pH_0(S_2) = \frac{1}{2}(2pK_e - pK_{b_2}) = 11,3$ d'où $pK_{b_2} = 5,4$

3) b₂- Pour $pH(S_1) = pH(S_2) = 10,6$:

$-\log C'_1 = 2$ par suite $C'_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $-\log C'_2 = 1,4$ par suite $C'_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ex. n°10 : (Principale 2018 Maths)

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 (S₁) et (S₂) respectivement de monobases B₁ et B₂ de même concentration molaire initiale C₀. Dans le but de déterminer C₀ et d'identifier la force de chacune des monobases B₁ et B₂, on réalise deux expériences.

Première expérience :

A partir de la solution (S₁), on prépare par dilution successive n fois, différentes solutions (S₁)_n ; avec (n = 2,3,4,...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 (S₁)_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 :
 $pH = pK_e + \log C$.

1) En exploitant la courbe de la figure 1 :

- a- Justifier que B₁ est une monobase forte ;
- b- Montrer que la valeur de la concentration initiale est $C_0 \approx 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

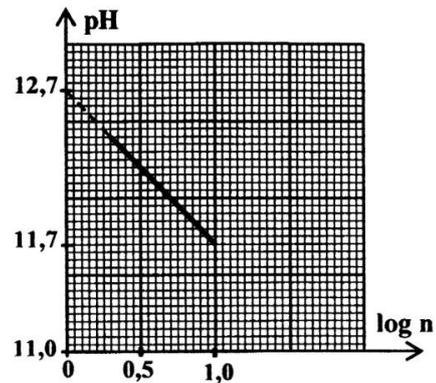


Figure 1

Deuxième expérience :

Par dilution successive de la solution (S₂), on prépare différentes solutions. Pour chacune de ces solutions, supposées faiblement diluées, on mesure le pH et on détermine le taux d'avancement final τ_f correspondant.
Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la figure 2 traduisant l'évolution de log τ_f en fonction de log C.
(C désigne la valeur que peut prendre la concentration de chacune des solutions préparées).

- 2) En exploitant la courbe de la figure 2, justifier que B₂ est une monobase faible.
- 3) a- Écrire l'équation de la réaction de la monobase B₂ avec l'eau.
b- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté y, relatif à la réaction de la monobase B₂ avec l'eau.
- 4) a- Montrer que la constante de basicité du couple B₂H⁺/B₂

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

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 pK_a du couple B₂H⁺/B₂.

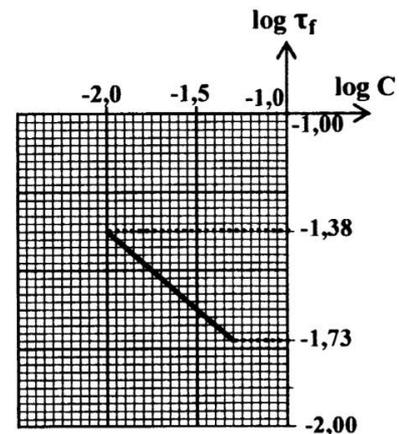


Figure 2



Corrigé

1) a- D'après la courbe de la figure 1, on constate qu'une dilution au dixième de la solution (S₁) fait diminuer le pH d'une unité. En effet pour une solution d'une monobase forte on a :

$$pH(S_1)_n = 14 + \log C_0 - \log n.$$

Pour $\log n = 0 \Rightarrow pH(S_1)_1 = 14 + \log C_0 = 12,7.$
 Pour $\log n = 1 \Rightarrow pH(S_1)_{10} = 14 + \log C_0 - 1 = 11,7$

b- On a : $pH(S_1)_1 = 14 + \log C_0 = 12,7 \Rightarrow \log C_0 = -1,3.$ D'où $C_0 \approx 5. 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$

2) La courbe de la figure 2, montre que le taux d'avancement final τ_f varie lors des dilutions successives. La monobase B₂ est faible.



b-

Équation chimique		$B_2 + H_2O \rightleftharpoons B_2H^+ + OH^-$			
État du système	Avancement	Concentration en (mol.L ⁻¹)			
initial	0	C	-	0	$10^{-pK_e/2}$
intermédiaire	y	C-y	-	y	y
final	y _f	C-y _f	-	y _f	y _f

4) a- $K_b = \frac{[OH^-] \cdot [B_2H^+]}{[B_2]} = \frac{y_f^2}{(C-y_f)}$. Or $y_f = C \cdot \tau_f \Rightarrow K_b = \frac{C^2 \cdot \tau_f^2}{C \cdot (1-\tau_f)} = \frac{C \cdot \tau_f^2}{(1-\tau_f)}$

b- D'après la figure 2, on constate que le taux d'avancement final, relatif à chaque dilution, est inférieur à 0,05. Donc τ_f est négligeable devant 1.

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

c- On a $\log \tau_f = -\frac{1}{2} \log C - \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_a}{K_e} \right)$. La courbe de la figure 2 représente une fonction

affine conforme à l'équation $\log \tau_f = f(\log C)$ de pente = $-\frac{1}{2}$.

d- D'après l'équation précédente : $pK_a = pK_e + 2 \log \tau_f + \log C$.
 Le point (-2 ; -1,38) donne $pK_a = 9,24$.

Ex. n°11 : (Principale 2019 Maths)

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_0) 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 τ_{f_0} .

1) a- Donner l'expression de τ_{f_0} en fonction de C_0 , pH_0 et pK_e . Vérifier que sa valeur est $\tau_{f_0} \approx 25 \cdot 10^{-3}$.

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

2) On prélève un volume V_0 de la solution précédente (S_0) 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 **pH** de la solution (**S**) peut s'écrire sous la forme: $\text{pH}_{(S)} = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log\left(1 + \frac{V_e}{V_0}\right)$;

b- montrer que le taux d'avancement final τ_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 τ_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.

Corrigé

1)a- $\tau_{f_0} = \frac{10^{\text{pH}_0 - \text{pK}_e}}{C_0}$; $\tau_{f_0} = \frac{10^{11,40-14}}{10^{-1}} \approx 25 \cdot 10^{-3}$

1)b- $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{C_0 \tau_{f_0} 10^{\text{pH}_0 - \text{pK}_e}}{C_0 - C_0 \tau_{f_0}} = \frac{(10^{\text{pH}_0 - \text{pK}_e})^2}{C_0(1 - \tau_{f_0})}$

avec $\tau_{f_0} \ll 1$ ($\tau_{f_0} < 5 \cdot 10^{-2}$) ; d'où $\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(2\text{pK}_e - \text{pK}_b + \log C_0)$

$\text{pH}_{(s)} = \frac{1}{2}(2\text{pK}_e - \text{pK}_b + \log C)$ avec $C = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e}$

2)a- $\text{pH}_{(s)} = \frac{1}{2}(2\text{pK}_e - \text{pK}_b + \log \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e}) = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log(\frac{V_0 + V_e}{V_0})$

$\text{pH}_{(s)} = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log(1 + \frac{V_e}{V_0})$

$\frac{\tau_f}{\tau_{f_0}} = \frac{10^{\text{pH}_{(s)} - \text{pK}_e}}{C} \frac{C_0}{10^{\text{pH}_0 - \text{pK}_e}} = \frac{C_0(V_0 + V_e)}{C_0 V_0} 10^{\text{pH}_{(s)} - \text{pH}_0}$

2)b- $= (1 + \frac{V_e}{V_0}) 10^{-\frac{1}{2} \log(1 + \frac{V_e}{V_0})} = \sqrt{1 + \frac{V_e}{V_0}}$ d'où $\tau_f = \tau_{f_0} \sqrt{1 + \frac{V_e}{V_0}}$

2)c- $\text{pH}_{(s)} = \text{pH}_0 - \frac{1}{2} \log(1 + 1,25) \approx 11,22$

$\tau_f = \tau_{f_0} \cdot 1,5 = 37,5 \cdot 10^{-3}$

2)d- $\tau_f > \tau_{f_0}$ donc la dilution réalisée favorise l'ionisation de B dans l'eau.

Ex. n°12 : (Concours réorientation 2015 Monastir)

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 dispose des trois solutions basiques suivantes :

- une solution S_1 d'une monobase B_1 de concentration molaire $C_1 = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ et de $pH_1 = 11,1$;
- une solution S_2 d'une monobase B_2 de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et de $pH_2 = 12$;
- une solution S_3 d'une monobase B_3 de concentration molaire $C_3 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et de $pH_3 = 10,1$.

1) Montrer que l'une des monobases est forte et que les deux autres sont faibles.

2) On considère le couple acide base BH^+/B où B est une monobase faible dont sa solution aqueuse est de concentration C.

a- En utilisant l'avancement volumique de la réaction, dresser un tableau descriptif d'évolution du système.

b- Le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de la base B dans l'eau est $\tau_f = \frac{y_f}{C}$ où y_f est

l'avancement volumique final de la réaction. Exprimer τ_f en fonction de pH, pK_e et C en précisant l'approximation utilisée.

c- Montrer, en précisant l'approximation, que la constante d'acidité K_a du couple acide base BH^+/B

s'écrit : $K_a = \frac{10^{-pH}}{\tau_f}$. En déduire que $pK_a = 2pH - pK_e - \log C$.

d- Montrer que les deux monobases faibles étudiées représentent en fait la même monobase.

3) La solution S_3 du monobase B_3 est préparée à partir d'un volume $V_1 = 10$ mL de la solution S_1 , en lui ajoutant un volume V_e d'eau.

a- Déterminer la valeur du volume V_e ajouté.

b- On donne la liste du matériel disponible : béchers et erlenmeyers de diverses capacités, pipettes jaugées de 10 mL et 20 mL, fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 1000 mL, pissettes d'eau distillée.

Décrire le mode opératoire pour préparer la solution S_3 à partir de la solution S_1 , en choisissant la verrerie la plus adéquate et qui nécessite le minimum d'opérations.

4) La réaction d'ionisation de la base faible étudiée avec l'eau est exothermique. Préciser, en justifiant la réponse sans calcul, si le pH de la solution varie ou non. Si oui dans quel sens :

- lorsqu'on ajoute une faible quantité d'eau.
- lorsqu'on diminue la température.

Corrigé

- 1) $[OH^-]_{(S1)} = 10^{pH-pK_e} = 10^{11,1-14} = 10^{-2,9} < C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[OH^-]_{(S2)} = 10^{pH-pK_e} = 10^{12-14} = C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[OH^-]_{(S3)} = 10^{pH-pK_e} = 10^{10,1-14} = 10^{-3,9} < C_3 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 B_2 est une base forte. B_1 et B_3 sont des bases faibles.

2)a-

Equation chimique		$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
		Etat initial	0	C	excès
Etat final	y_f	$C-y_f$	excès	y_f	10^{pH-pK_e}

- b- On néglige les ions hydroxyde OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau pure devant ceux provenant de la base.

$[OH^-] = [H_3O^+] + y_f = 10^{-pH} + y_f = 10^{pH-pK_e}$ Or $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ négligeable devant $[OH^-]$

$\Rightarrow \tau_f = \frac{y_f}{C} \Rightarrow \tau_f = \frac{[OH^-]}{C} \Rightarrow \tau_f = \frac{10^{(pH-pK_e)}}{C}$

c- $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{(C-y_f)[H_3O^+]}{y_f} \Rightarrow K_a = \frac{(C-C\tau_f)[H_3O^+]}{C\tau_f} \Rightarrow K_a = \frac{10^{-pH}(1-\tau_f)}{\tau_f}$

Pour une base faiblement dissociée en solution aqueuse diluée $[BH^+] \ll [B]$, soit $[B] \approx C$.

Ainsi, $\tau_f \ll 1$ et $K_a = \frac{10^{-pH}}{\tau_f}$; $K_a = \frac{10^{-pH} C}{y_f} = \frac{10^{-pH} C}{[OH^-]} = \frac{10^{-pH} C}{10^{pH-pK_e}}$

d'où $K_a = 10^{-2pH+pK_e} \cdot C \Rightarrow pK_a = 2pH - pK_e - \log C$

- d- $pK_{a1} = 2.11,1 - 14 - \log 10^{-1} = 9,2$
 $pK_{a3} = 2.10,1 - 14 - \log 10^{-3} = 9,2$
 $pK_{a1} = pK_{a3} \rightarrow$ les deux monobases faibles représentent en fait la même monobase.

3)a- $C_1 V_1 = C_3 V_3$ avec $V_3 = V_1 + V_e \Rightarrow V_e = \frac{C_1 V_1}{C_3} - V_1 \Rightarrow V_e = 990 \text{ mL}$

- b- Protocole expérimental de la dilution :

On prélève 10 mL de la solution S_1 , à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL, on l'introduit dans une fiole jaugée de capacité 1000 mL, on ajoute de l'eau distillée tout en agitant pour homogénéiser et on ajuste le volume du mélange jusqu'au trait de jauge.

- 4)- -En ajoutant une faible quantité d'eau on ne modifie pratiquement pas les concentrations des différentes entités présentes. Il n'y a donc pas de déplacement d'équilibre : Le pH de la solution ne varie pratiquement pas.
 - Suite à une diminution de la température, le système répond par la réaction qui tend à augmenter la température ; soit la réaction directe qui est exothermique: le pH de la solution augmente.