



Ex 01 (Bac)

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

Première expérience :

A partir de la solution (S_1), on prépare par dilution successives n fois, différentes solutions (S_1) $_n$; avec ($n = 2, 3, 4, \dots, 10$). Les solutions obtenues sont supposées toujours faiblement diluées. A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné, on mesure le pH de chacune des solutions (S_1) $_n$. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la figure 1 traduisant l'évolution du pH en fonction de $\log n$.

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

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

1. En exploitant la courbe de la figure 1 :

a) Justifier que B_1 est une monobase forte ;

b) Montrer que la valeur de la concentration initiale est $C_0 \approx 5.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

Deuxième expérience :

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

2. En exploitant la courbe de la figure 2, justifier que B_2 est une monobase faible.

3. a) Ecrire l'équation de la réaction de la monobase B_2 avec l'eau.

b) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté y , relatif à la réaction de la monobase B_2 avec l'eau.

4. a) Montrer que la constante de basicité du couple

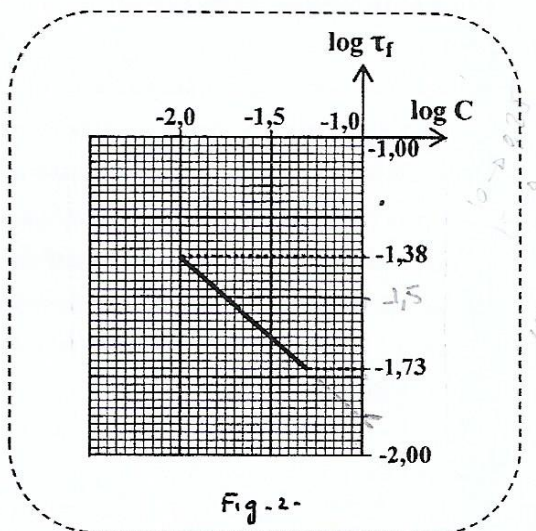
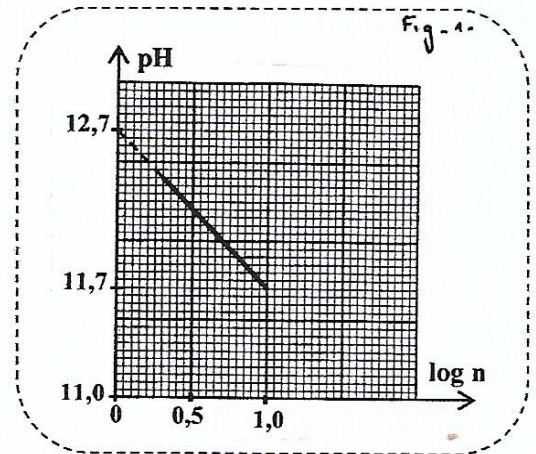
$$B_2H^+/B_2 \text{ est : } K_b = \frac{C \cdot \tau_f^2}{(1 - \tau_f)}$$

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

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

c) Justifier l'allure de la courbe de la figure 2.

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



Ex 02

On considère une solution (S_1) d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration molaire $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $pH_1 = 2,6$. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté y relatif à la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation de l'acide est $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$, calculer τ_{f_1} correspondant à la solution (S_1). Vérifier que l'acide benzoïque est faiblement ionisé dans (S_1)
- Soit K_{a_1} la constante d'acidité du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$.
 - Montrer que $K_{a_1} = C_1 \tau_f^2$.
 - Calculer pK_{a_1} .
- On considère une solution (S_2) d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration initiale C_2 et de $pH_{S_2} = pH_2$ et de taux d'avancement final $\tau_{f_1} = \tau_{f_2}$. La constante d'acidité du couple CH_3COOH / CH_3COO^- est K_{a_2} .
 - Etablir la relation entre K_{a_1} , K_{a_2} , C_1 et C_2 .
 - Montrer que $pH_2 - pH_1 = pK_{a_2} - pK_{a_1}$.
 - On donne $pK_{a_2} = 4,8$. Calculer :
 - ✓ la valeur de pH_2 ,
 - ✓ la valeur de la concentration C_2

Ex 03 (Bac)

Toutes les solutions aqueuses sont prises à $25^\circ C$, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau. On considère une solution (S_1) d'acide éthanóique CH_3COOH , de concentration initiale $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $pH = pH_1$. Le taux d'avancement final de l'acide éthanóique avec l'eau dans (S_1) est $\tau_{f_1} = 9 \cdot 10^{-3}$ et le $pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = pK_{a_1}$.

- Montrer que CH_3COOH est un acide faible. Ecrire l'équation de sa réaction chimique avec l'eau.
 - Etablir en fonction de τ_{f_1} et de C_1 , l'expression de pH_1 et celle de pK_{a_1} , en précisant à chaque fois l'approximation nécessaire.
 - Calculer pH_1 et vérifier que $pK_{a_1} = 4,75$.
- A partir d'un volume V_1 de (S_1), on réalise une dilution, par l'ajout d'un volume V_e d'eau pure de façon que l'acide éthanóique reste faiblement dissocié. La solution (S) obtenue est de concentration C et de volume V .
 - Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau dans (S) s'écrit :

$$\tau_f = \tau_{f_1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}$$
 - Sachant que le pH de la solution (S) est donné par l'expression : $pH_S = pH_1 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_1}{C} \right)$. Calculer pH_S et τ_f quand le volume d'eau ajoutée est $V_e = 3V_1$.
 - Préciser l'effet de cette dilution sur :
 - La constante d'acidité K_{a_1} du couple CH_3COOH / CH_3COO^- ;
 - le pH de la solution.



3. On dispose d'une solution aqueuse (S_2), d'acide méthanoïque HCOOH faiblement dissocié dans l'eau, de concentration molaire initiale $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et ayant un $\text{pH}_{S_2} = \text{pH}_2 = 2,37$.
- Vérifier que le $\text{p}K_{a_2}$ du couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ est égal à 3,75.
 - Comparer les forces de l'acide éthanoïque et de l'acide méthanoïque.

Ex 04

On dispose de deux solutions aqueuses de deux bases B_1 et B_2 de même concentration molaire $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH respectifs $\text{pH}_1 = 13$ et $\text{pH}_2 = 11,1$.

- Etablir l'expression du taux d'avancement final τ_f d'une base B .
- Montrer que B_1 est une base forte et que B_2 est une base faiblement ionisée
- a) Montrer que la constante d'acidité K_a du couple $B_2\text{H}^+ / B_2$ s'écrit sous la forme : $K_a = \frac{K_e}{C\tau_f^2}$

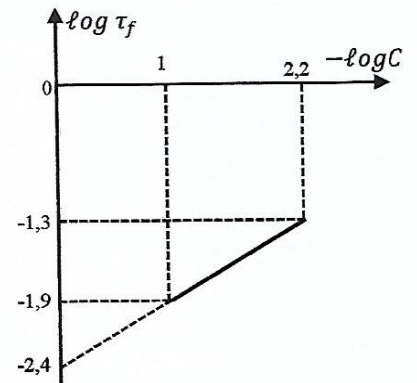
b) Dédurre l'expression du pH de B_2 en fonction de $\text{p}K_e$ et $\text{p}K_a$.

- On prépare différentes solutions de la base B_2 dont les concentrations molaires sont inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et supérieure à $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On a déterminé le taux d'avancement final τ_f de chaque solution ce qui nous a permis de tracer la courbe ci-contre.

a) Justifier l'allure de la courbe.

b) En exploitant la courbe :

- ✓ Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple $B_2\text{H}^+ / B_2$.
- ✓ Montrer que la dilution favorise l'ionisation d'une base faible



Ex 05 (Bac)

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

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

- Montrer que B_1 et B_2 sont deux bases faibles lors que B_3 est une base forte.
- La mesure du pH au cours de la dilution de (S_1) pour des valeurs de la concentration C allant de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe C_1 de la figure 1.

- En utilisant l'expression de τ_f , que l'on établira, vérifier que la base B_1 est faiblement ionisée dans l'eau.
- En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie pH à $\log C$ et montrer qu'elle s'écrit sous la forme $\text{pH} = b + a \log C$.
- Calculer la valeur de $\text{p}K_{a_1}$ du couple $B_1\text{H}^+ / B_1$

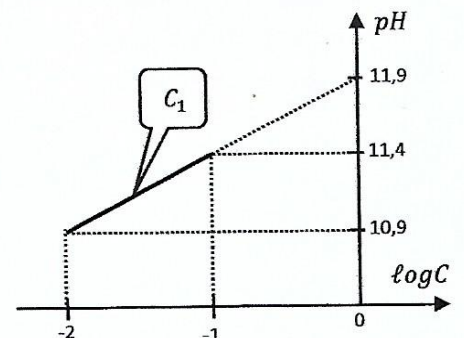


Figure -1-



Ex 06

On considère deux solutions :

- ✓ Solution (S₁), d'une base B₁ de concentration molaire C₁ et de pH₁ = 11.
- ✓ Solution (S₂), d'une base B₂ de concentration molaire C₂ et de pH₂ = 11.

On réalise la dilution 10 fois de chacune des solutions précédentes. En mesurant le pH des nouvelles solutions (S'₁) et (S'₂). On trouve : pH'₁ = 10 et pH'₂ = 10,5.

1. a) Etablir puis calculer la variation de pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution d'une base forte.
 - b) En déduire que la base B₁ est forte tandis que la base B₂ est faible.
 - c) Comparer C₁ et C₂.
2. Sachant que la base B₂ est faiblement ionisée dans l'eau.
 - a) Calculer la concentration molaire C₂ tel que pK_b = 4,8.
 - b) Etablir la relation : $K_b(B_2H^+/B_2) = C_2 \tau_f^2$. (τ_f taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de la base B₂ dans l'eau).
 - c) En déduire que lors de la dilution 10 fois de la solution (S₂) : $\tau'_f = \tau_f \sqrt{10}$
 - d) Quel est alors l'effet de la dilution sur l'ionisation de la base B₂.

Ex 07

On considère une solution (S) d'un acide faible HA de concentration molaire initiale C.

1. Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté γ relatif à la réaction de l'acide HA avec l'eau.
2. On pose $r = \frac{[HA]_f}{[A^-]_f}$ et on néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.
 - a) Montrer que le pH de la solution peut s'écrire : $pH = pK_a - \log r$.
 - b) Montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'acide HA avec l'eau dans (S) peut s'écrire : $\tau_f = \frac{1}{r+1}$
 - c) Pour quelles valeurs de r peut-on supposer que l'acide est faiblement dissocié ?
3. Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe $pH = f(\log r)$, pour différentes solutions de l'acide HA (figure 1).
 - a) Déterminer la valeur du pK_a du couple HA/A⁻
 - b) Vérifier que dans la solution (S₁) de pH = 2,6, l'acide est faiblement dissocié.
Donner l'expression du pH de cette solution en fonction de sa concentration molaire C₁ et du pK_a du couple HA/A⁻ Déduire la valeur de C₁.
 - c) Calculer la concentration C₂ de la solution (S₂) où r = 6,3.

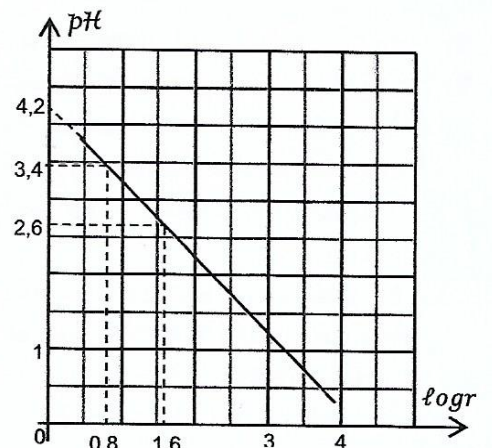


Figure -1-



Série 13

Ex 2)

(S₁): C₆H₅COOH : $\left\{ \begin{array}{l} C_1 = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \\ p\text{H}_1 = 2,6 \end{array} \right.$

Equation		C ₆ H ₅ COOH + H ₂ O ⇌ C ₆ H ₅ COO ⁻ + H ₃ O ⁺			
État	avant vol.	Concentrations molaires			
initial	0	c ₁	excès	0	0
final	y _f	c ₁ - y _f	excès	y _f	y _f

2/ $\alpha_f = \frac{y_f}{c_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_1}$

$\alpha_f = \frac{10^{-2,6}}{0,1} = 0,0251188 \approx 2,512 \cdot 10^{-2}$

$\alpha_f < 1$ d'où l'acide est faiblement ionisé

3/ α_f d'aci d'acti de masse:

$$K_{a1} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$= \frac{y_f^2 \times c_1}{c_1 \times c_1}$$

$$= c_1 \cdot \alpha_f^2$$

b/ $K_{a1} = 0,1 \times (2,512 \cdot 10^{-2})^2$
 $= 2,512 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-5}$

$\text{p}K_{a1} = -\log K_{a1}$
 $= 2,6 \quad 4,2$

4/ On a

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{a1} = c_1 \cdot \alpha_f^2 \\ K_{a2} = c_2 \cdot \alpha_f^2 \\ \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{c_1}{c_2} \\ \text{car } \alpha_f^2 = \alpha_f^2 \end{array} \right.$$

b/ $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{\alpha_f^2} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{10^{-2\text{pH}_2}}$

$-\log(K_{a1}) + \log(K_{a2}) = -\log(10^{-\text{pH}_1}) + \log(10^{-2\text{pH}_2})$

$\text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2} = \text{pH}_1$

$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}$

$\text{pH}_2 = \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1} + \text{pH}_1$
 $= 4,8 - 2,6 + 2,6$
 $= 4,8 - 3,2$

* $c_2 = \frac{c_1 \cdot K_{a2}}{K_{a1}} = c_1 \cdot 10^{\text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}}$
 $= \frac{0,1 \cdot 10^{-4,2}}{10^{-2,6}}$
 $= 0,025 \text{ mol L}^{-1}$

Ex 3)

(S₁): CH₃COOH : $\left\{ \begin{array}{l} c_1 = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \\ \text{pH} = \text{pH}_1 ; \text{p}K_{a1} \\ \alpha_f = 9 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$

1) $\alpha_f < 1$ donc l'acide est faible



CH ₃ COOH + H ₂ O ⇌ CH ₃ COO ⁻ + H ₃ O ⁺	
à t=0,	c ₁ excès 0
à t=t _f ,	c ₁ - y _f excès y _f

~~$\alpha_f = \frac{y_f}{c_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_1}$~~

* ~~$\alpha_f = \frac{y_f}{c_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_1}$~~

~~$\text{pH}_1 = -\log \alpha_f - \log c_1$~~

~~or $\alpha_f = 9 \cdot 10^{-3} < 10^{-2}$~~
~~H₂A - log α_f - log c₁~~

* $\text{pH}_1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
 $= -\log y_f$
 $= -\log c_1 \cdot \alpha_f$
 $= -\log c_1 - \log \alpha_f$

$\alpha_f = \frac{y_f}{c_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1} \Rightarrow 10^{-\text{pH}} = \alpha_f \cdot c_1$



~~XXXXXXXXXX~~

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+]. [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_{a_1} = \frac{y^2}{C_1 - y}$$

$$K_{a_1} = \frac{C_1^2 \cdot \alpha_p^2}{C_1(1 - \alpha_p)} ; 1 - \alpha_p \approx 1 \text{ car } \alpha_p < 5 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{a_1} \approx C_1 \cdot \alpha_p^2$$

$$pK_{a_1} = -\log C_1 \cdot \alpha_p^2$$

$$= -\log C_1 - 2 \log \alpha_p$$

$$c/ \text{pH}_1 = -\log 0,2 - \log(9 \cdot 10^{-3})$$

$$= 2,745$$

$$pK_{a_1} = 4,79 \approx 4,75$$

$$d/ \text{On a } K_{a_1} = C_1 \cdot \alpha_p^2 = C \cdot \alpha_p^2$$

$$\alpha_p = \alpha_{p_1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}$$

$$b/ \text{pH}_s = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C \cdot V_1}{C \cdot V_1} \right)$$

$$\text{pH}_s = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{V_1 + V_e}{V_1} \right)$$

$$\text{pH}_s = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log(4)$$

$$\text{pH}_s = 3,046 ; \alpha_p = \alpha_{p_1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}} = \sqrt{4} \cdot \alpha_{p_1} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

K_{a_1} La constante d'acidité est une caractéristique du couple CH_3COOH/CH_3COO^- .

Pour cette, elle est indépendante à la dilution.

$$c/ \text{pH}_s > \text{pH}_1$$

La dilution augmente le pH de la solution acide, on le rapproche de ...

$$3/ a) pK_{a_2} = -\log (C_2 \cdot \alpha_{p_2}^2)$$

$$= -\log \left(C_2 \cdot \frac{10^{-2 \text{pH}_2}}{C_2^2} \right)$$

$$= -\log \left(\frac{10^{-2 \text{pH}_2}}{C_2} \right)$$

$$= -\log \left(\frac{10^{-2 \times 2,37}}{0,1} \right)$$

$$= 3,74 \approx 3,75$$

$$b) pK_{a_1} = 4,75 > pK_{a_2} = 3,75$$

donc $K_{a_1} < K_{a_2}$
 $HCOOH$ est plus fort que CH_3CO_2H .

→ C'est une constante d'équilibre. Elle ne dépend que de la température.



Ex 4

$$1/ \alpha_f = \frac{[OH^-]}{c} = \frac{10^{pH-14}}{c}$$

$$\alpha_f = \frac{10^{pH-14}}{c}$$

→ Pour une base faible: $[OH^-] = c$
 $pH - 14 = \log c$
 $\rightarrow pH = 13$
 2/ À la même concentration c , B_2 donne un $pH_1 > pH_2$, donnée par B_2 . (fait monter que B_1 est d'où B_1 est la base la plus forte. au lieu la plus forte)

De plus, $\alpha_f = \frac{10^{pH_2-14}}{c} = 0,01259 < 1$
 donc B_2 est faiblement ionisée.

3/ a/ $pH_2 > 8$ donc on peut négliger l'ionisation propre de l'eau.

$$\text{d'où } K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} = \frac{y_f^2}{c - y_f}$$

$$= \frac{c^2 \alpha_f^2}{c(1 - \alpha_f)}$$

$$= \frac{c \cdot \alpha_f^2}{1 - \alpha_f}$$

or $\alpha_f < 0,05$ donc $1 - \alpha_f \approx 1$.

$$\text{d'où } K_b = c \cdot \alpha_f^2$$

$$\text{ssi } \frac{K_e}{K_a} = c \cdot \alpha_f^2$$

$$K_a = \frac{K_e}{c \cdot \alpha_f^2}$$

$$b/ c \cdot \alpha_f^2 = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\frac{y_f^2}{c} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$y_f^2 = c \cdot \frac{K_e}{K_a}$$

$$10^{2(pH-pK_e)} = c \cdot \frac{K_e}{K_a}$$

$$2(pH - pK_e) = -\log c + \log K_e - \log K_a$$

$$2pH - 2pK_e = \log c - pK_e + pK_a$$

$$2pH = pK_a + pK_e + \log c$$

$$pH = 0,5(pK_a + pK_e + \log c)$$

$$= 0,5(pK_a + pK_e + \log c)$$

4/ On a:

$$\alpha_f = \frac{10^{pH-pK_e}}{c}$$

$$\text{or } pH - pK_e = 0,5(pK_a + pK_e + \log c) - pK_e$$

$$= 0,5(pK_a - pK_e + \log c)$$

$$\log \alpha_f = \log \left(\frac{10^{0,5(pK_a - pK_e + \log c)}}{c} \right)$$

$$= 0,5(pK_a - pK_e + \log c) - \log c$$

$$= 0,5(pK_a - pK_e) - 0,5 \log c$$

d'où $\log(\alpha_f) = f(-\log(c))$ est une portion d'une droite affine.

$$b/ + 0,5(pK_a - pK_e) = -2,4$$

$$pK_a = -4,8 + pK_e$$

$$= 9,2$$

$$* \text{En a} = \log(6,3 \cdot 10^{-3}) = 2,2$$

Plus c diminue (par dilution),
 $-\log c$ augmente.

d'où $\log \alpha_f$ augmente (fonction ??).

" α_f augmente.

ainsi la dilution favorise l'ionisation de la base faible.

Ex 5

$$1/ \alpha_f = \frac{10^{pH-pK_e}}{c} = \frac{10^{-1}}{0,1} = 1$$

solution	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
α_f	0,025	0,0125	1

donc (S₁) et (S₂) sont des bases faibles
 alors que (S₃) est une base forte.

$$2/ a/ \alpha_f = \frac{10^{pH-pK_e}}{c}$$

$$b) \text{On a } K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{B}_2\text{H}^+]}{[\text{B}_2]}$$

$$= \frac{y^2}{c_0 - y}$$

$$= \frac{c_0^2 \alpha_f^2}{c_0(1 - \alpha_f)}$$

$$= \frac{c_0 \alpha_f^2}{1 - \alpha_f}$$

or $\alpha_f \approx 0,126 < 5 \cdot 10^{-2}$

d'où $1 - \alpha_f \approx 1$.

ainsi $K_b = c_0 \alpha_f^2$.

d'où $\alpha_f^2 = \frac{K_b}{c_0}$

$$10^{2(\text{pH} - \text{p}K_e)} = \frac{K_b}{c_0} \times c_0$$

$$2(\text{pH} - \text{p}K_e) = \log K_b + \log c_0$$

~~$$2\text{pH} - 2\text{p}K_e = \log K_b + \log c_0$$~~

$$\text{pH} - \text{p}K_e = \frac{1}{2} (\log K_b + \log c_0)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (2\text{p}K_e - \text{p}K_b + \log c_0)$$

$$= \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log c_0)$$

$$= a + b \cdot \log c_0$$

avec $a = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a)$

$$b = \frac{1}{2} \cdot \log c_0$$

e) $a = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a) = 11,9$.

$$\text{p}K_a = 2 \times 11,9 - \text{p}K_e$$

$$= 9,8$$



Série B3

Ex 1

1/a) D'après la courbe: (droite affine de pente 1)

$$pH = pH_0 - \log n$$

d'où la base B₁ est forte.

b) $pH_0 = pK_e + \log C$

$$\log C = pH_0 - pK_e$$

$$C = 10^{pH_0 - pK_e}$$

$$C = 10^{12,7 - 14} \text{ mol.L}^{-1}$$

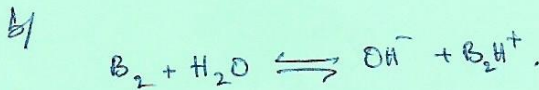
$$C \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2/ $\log \alpha_f \in [-1,73; -1,38]$ $\rightarrow \alpha_f < 1$

donc $\alpha_f \in [0,0186; 0,04169]$

donc $\alpha_f < 1$

d'où la base B₂ est faible.



à t=0; C excès 0 0

à t_f; C-y_f " y_f y_f

4/a) $K_b = \frac{[OH^-] \cdot [B_2H^+]}{[B_2]} = \frac{y_f^2}{C - y_f}$

$$K_b = \frac{C^2 \cdot \alpha_f^2}{C(1 - \alpha_f)}$$

$$K_b = \frac{C \cdot \alpha_f^2}{1 - \alpha_f}$$

b) or $\alpha_f < 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow 1 - \alpha_f \approx 1$

ainsi $K_b = C \cdot \alpha_f^2$

$$\alpha_f^2 = \frac{K_b}{C} = \frac{K_e}{K_a \cdot C}$$

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

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

$$c) \log \alpha_f = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_a}{K_e} \right) - \frac{1}{2} \log (C)$$

$$= a + b \cdot \log C$$

avec $\begin{cases} a = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_a}{K_e} \right) \\ b = -\frac{1}{2} \end{cases}$

ainsi $\log(\alpha_f) = f(\log C)$ est une fonction affine dont la courbe est un segment.

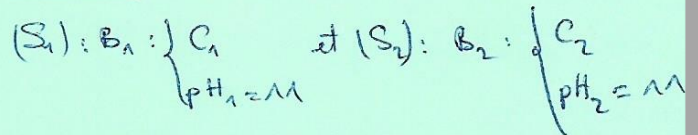
d) Prolongeons la courbe de la fig 2.

$$a = -1,875 = -\frac{1}{2} \left(\log \left(\frac{K_a}{K_e} \right) \right)$$

$$-\log(K_a) + \log(K_e) = -3,75$$

$$pK_a = -3,75 + pK_e = 10,25 \rightarrow 9,24$$

Ex 6



1/a) $\begin{cases} pH_0 = pK_e + \log C_0 \\ pH = pK_e + \log C \end{cases} \Rightarrow \Delta pH = \log C$

$$\Delta pH = \log \frac{C}{C_0} = -\log n$$

$$pH - pH_0 = -\log n$$

$$pH = pH_0 - \log n; n=10 \Rightarrow pH = pH_0 - 1$$

b) $pH_1 - pH_1' = 1$ et $pH_2 - pH_2' = 0,5 \neq 1$
donc B₁ est une base forte.
B₂ n'est pas une base forte.

c) B₁ est plus forte que B₂ avec $pH_1 = pH_2$ $\left\{ \begin{array}{l} C_1 < C_2 \end{array} \right.$

2/ La base B₂ est faible et ionisée dans l'eau donc $pH_2 = 0,5 (pK_{a2} + pK_e + \log C_2)$

$$\log C_2 = 2pH_2 - pK_{a2} - pK_e$$

$$C_2 = 10^{2pH_2 - pK_{a2} - pK_e}$$

$$C_2 = 10^{-1,2}$$

$$C_2 = 0,063 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$b/ K_b(B_2H^+/B_2) = K_{b2}$$

$$K_{b2} = \frac{[B_2H^+][OH^-]}{[B_2]}$$

$$K_{b2} = \frac{y_f^2}{C_2 - y_f}$$

$$K_{b2} = \frac{C_2^2 \cdot \alpha_f^2}{C_2(1 - \alpha_f)}; \quad 1 - \alpha_f \approx 1 \text{ (faible et ionisé)}$$

$$K_{b2} \approx C_2 \cdot \alpha_f^2$$

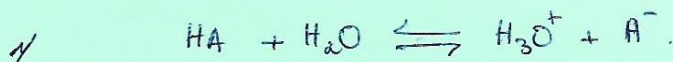
$$c/ C_2 \cdot \alpha_f^2 = C_2' \cdot \alpha_f'^2$$

$$\alpha_f' = \sqrt{\frac{C_2}{C_2'} \cdot \alpha_f^2}; \quad C_2' = \frac{1}{10} \times C_2$$

$$= \sqrt{10} \cdot \alpha_f$$

d/ $\sqrt{10} > 1 \rightarrow \alpha_f' > \alpha_f$
d'où la dilution favorise l'ionisation de la base B_2 .

Ex 7



$$\text{à } t=0 \quad C \quad \text{excès} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{à } t_f \quad C - y_f \quad \text{''} \quad y_f \quad y_f$$

$$d/ r = \frac{[HA]_f}{[A^-]_f}$$

$$e/ K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f}$$

$$10^{-pH} = [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = -\log K_a + \left(-\log \frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

$$pH = pK_a - \log r$$

$$b/ r = \frac{C - y_f}{y_f}$$

$$\text{ssi } y_f r + y_f = C$$

$$y_f (r+1) = C$$

$$\alpha_f = \frac{1}{r+1}$$

c/ JP fait que $\alpha_f < 0,05$

$$\text{ssi } \frac{1}{r+1} < 0,05$$

$$\text{ssi } r > \frac{1}{0,05} - 1$$

$$r > 19$$

d/ La courbe de la fonction $pH = f(\log r)$ est une droite \rightarrow la fonction est affine.
donc $pK_a = 4,2$.

$$b/ pH = 2,6 \rightarrow \log r = 1,6$$

$$r = 10^{1,6} = 39,8 > 19$$

D'où l'acide est faible et dissout.

$$\text{On a } K_a = \frac{y_f^2}{C_1 - y_f}$$

$$= \frac{C_1 \alpha_f^2}{1 - \alpha_f}; \quad \alpha_f < 0,05 \rightarrow 1 - \alpha_f \approx 1$$

$$K_a = C_1 \times \alpha_f^2$$

$$= \frac{y_f^2}{C_1}$$

$$K_a \cdot C_1 = y_f^2 = 10^{-2pH}$$

$$2pH = pK_a - \log C_1$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_1)$$

$$\text{* On a } C_1 = \frac{10^{-2pH}}{K_a}$$

$$C_1 = 10^{-2pH + pK_a}$$

$$C_1 = 0,1 \text{ mol } L^{-1}$$

$$c/ r = 6,3$$

$$\text{On a } pH_2 = pK_a - \log r$$

$$= 4,2 - \log 6,3$$

$$= 3,4$$

~~On a $pH_1 = pK_a - \log r$~~

~~ssi $r = 10^{pK_a - pH_1}$~~

$$\text{ainsi } [H_3O^+] = [A^-] = 10^{-pH} = 10^{-3,4}$$

$$[HA]_f = C_2 - y_f = r \cdot [A^-]$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-3,4}$$

$$C_2 = 6,3 \cdot 10^{-3,4} + 10^{-3,4}$$

bacMath