

Enoncé



Le produit ionique de l'eau à 80 °C est $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$

1- Calculer pke de l'eau à 80 °C.

2- Une solution aqueuse, à cette température, de pH = 6,5 ; est-elle acide ou basique ?

3- Une solution S de volume $V = 200\text{mL}$ contient 10^{-4} mol d'ions OH^- . Quel est son pH à 80°C ?

4- Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C. En déduire la concentration $[\text{OH}^-]$ de cette solution.



On prépare, à 25°C, deux solutions de concentration molaire $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'une d'un acide A_1H , l'autre d'un acide A_2H . Les pH des deux solutions sont respectivement : 4,7 et 3,9.

1) Quel est l'acide le plus fort ?

2) a- Calculer les concentrations des différentes espèces, autres que l'eau, présentes dans les deux solutions.

b- Calculer le taux d'avancement final τ_1 pour l'acide A_1H et τ_2 pour l'acide A_2H .

c- Comparer τ_1 et τ_2 et retrouver l'acide le plus fort.

3) a- En déduire les constantes K_a et $\text{p}K_a$ de ces deux acides.

b- Retrouver l'acide le plus faible en comparant les valeurs des pka.



On dispose de deux solutions aqueuses S_1 et S_2 de deux acides notés respectivement A_1H et A_2H .

Les pH de deux solutions ont la même valeur pH = 3. L'un des acides est faible et l'autre est fort.

1) Calculer le nombre de moles n_{01} et n_{02} d'ions (H_3O^+) contenus dans $V = 10 \text{ cm}^3$ de chaque solution.

2) On dilue 10 cm^3 de chaque solution avec l'eau distillée jusqu'à obtenir $V = 200 \text{ cm}^3$ de solution. La dilution de S_1 donne une solution S'_1 de $\text{pH}_1 = 3,7$ et celle de S_2 donne une solution S'_2 de $\text{pH}_2 = 4,3$.

a) Calculer les nombres de moles n_1 et n_2 d'ions (H_3O^+) contenus respectivement dans les solutions diluées S'_1 et S'_2 .

b) Identifier la solution initiale qui correspond à l'acide fort. Justifier la réponse.

c) Calculer la concentration molaire de la solution initiale de l'acide fort.

3) La solution initiale de l'acide faible a une concentration molaire égale à $5,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a- dresser le tableau d'expressif d'évolution du système chimique.

b- Calculer le taux d'avancement final de la réaction

c- L'acide peut-il être considéré comme faiblement ionisé ?



A la température de 25°C et par dissolution de deux acides A_1H et A_2H séparément dans l'eau, on prépare deux solutions (S_1) et (S_2) de même concentration $C_1 = C_2$ de pH respectivement $\text{pH}_1 = 2,9$ et $\text{pH}_2 = 2$.

On prélève 50 cm^3 de chacune des deux solutions (S_1) et (S_2) et on lui ajoute 450 cm^3 d'eau distillée

Les pH des nouvelles solutions sont respectivement $\text{pH}_1' = 3,4$ et $\text{pH}_2' = 3$.

1°) a) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort en fonction de la concentration C de la solution.

b) En déduire la variation du pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monoacide fort.

2°) a) Comparer les forces relatives des acides A_1H et A_2H et déduire que l'un est fort l'autre est faible

b) Calculer la valeur commune à C_1 et C_2 .



Une solution d'acide éthanóïque de concentration molaire $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,9$.

1) Calculer la molarité des entités chimiques présentes en solution.

2) Calculer le coefficient de dissociation α de l'acide éthanóïque. Conclure.

3) Déterminer le pK_a du couple acide, éthanóïque ion éthanóïque.

4) On prélève 10 ml de la solution précédente. On la dilue à un litre, le pH devient $3,9$. Reprendre aux questions 1 et 2 puis conclure.

5) Une solution d'acide éthanóïque de concentration $C'' = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 6$.

Calculer le coefficient de dissociation α'' de l'acide éthanóïque. Conclure.



On prépare, à 25°C , deux solutions à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'une d'une base B_1 , l'autre d'une base B_2 .

Les pH des deux solutions de B_1 et de B_2 valent respectivement : $9,8$ et $11,2$.

1°) Quelle la base la plus forte ?

2°) a- Calculer les concentrations des différentes espèces, autres que l'eau, présentes dans les deux solutions.

- b- Calculer le taux d'avancement final τ_1 pour la base B_1 et τ_2 pour la base B_2 .
 c- Comparer τ_1 et τ_2 et retrouver la base la plus forte.
 3°) a- En déduire les constantes K_a et pK_a des deux couples correspondants.
 b- Retrouver la base la plus faible en comparant les valeurs des pK_a .



Toutes les solutions sont prises à 25° C. On donne $K_e = 10^{-14}$.

On prépare des solutions aqueuses d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentrations molaires différentes C et on mesure leurs pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4
$C (10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1})$	10	5	1	0,5
pH	2.9	3.05	3.4	3.55

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de l'ionisation de l'acide dans l'eau.
- 2) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 3) On considère la solution S_1
 - a – Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'ionisation de l'acide, en fonction de C_1 et du pH_1 de la solution S_1 .
 - b – Calculer τ_f et vérifier alors que la réaction est très limitée.



Les mesures sont faites à 25°C.

On dispose de deux solutions de monobases de concentrations molaires inconnues :

La solution (S_1), de concentration molaire C_1 , a un $pH_1 = 11$.

La solution (S_2), de concentration molaire C_2 , a un $pH_2 = 10,7$.

Afin d'identifier ces deux solutions, on les dilue 10 fois. La solution (S_1') a un $pH_1' = 10$ et la solution (S_2') a un $pH_2' = 10,2$.

- 1) a) Montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration initiale C est donné par la relation $pH = 14 + \log C$ si la solution n'est pas très diluée.
- b) En déduire la variation de pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monobase forte.
- c) Quelle conclusion peut-on tirer en ce qui concerne les solutions (S_1) et (S_2) ?
- 2°) La solution (S_2) est une solution d'ammoniac dont le pK_a du couple (NH_4^+ / NH_3) est 9,2.
 - a) Ecrire l'équation de l'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.

- b) Calculer les concentrations des espèces chimiques autres que l'eau, présentes dans la solution (S_2)
- c) **c-1-** Calculer les coefficients de dissociation α et α' de l'ammoniac dans la solution (S_2) et (S_2').
- c-2- Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'équilibre chimique de l'ionisation de l'ammoniac ?



- 1) Une solution A d'acide méthanoïque, de concentration molaire $C_A = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 2,4.
- a) Donner le couple acide/base correspondant à l'acide méthanoïque.
- b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.
- c) En déduire le pKa du couple acide/base étudié.
- 2) Une solution B de méthanoate de sodium HCOONa de concentration molaire, $C_B = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH égal à 8,25.
- a) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions provenant du méthanoate de sodium et l'eau.
- b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.
- c) Retrouver la valeur du pKa calculée au 1°) c).



On se propose de faire l'étude expérimentale d'une base faible.

- 1°) On prépare 100mL d'une solution aqueuse S d'éthanoate de sodium, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, de concentration C, en dissolvant 0,41g de ce sel supposé pur et sec.
- a) Calculer C.
- On donne : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$.
- b) Ecrire l'équation de la réaction qui accompagne la dissolution. Préciser les couples acide-base mis en jeu.
- c) Enumérer les espèces chimiques, autres que les molécules d'eau, présentes dans la solution S.
- d) En appliquant les lois de conservation adéquates et la loi d'action de masse, écrire toutes les relations qui existent entre les molarités des espèces chimiques présentes dans S.
- 2) On mesure le pH de 5 solutions d'éthanoate de sodium de concentration C connue ; on obtient le tableau suivant :

C(mol.L ⁻¹)	0,100	0,050	0,010	0,005	0,001
pH	8,90	8,70	8,40	8,20	7,90
pKa					

a) Vérifier que, pour toutes ces solutions, la molarité en ions H_3O^+ peut être négligée par rapport à celle en ions OH^- .

Le produit ionique de l'eau, dans les conditions expérimentales utilisées, est $K_e = 10^{-14}$.

b) On pose $[\text{OH}^-] = x$. Exprimer, en fonction de C et x , la molarité en ions CH_3CO_2^- et celle de l'acide éthanóïque.

c) Montrer que l'on peut écrire, avec une approximation que l'on précisera : $\text{pK}_a = 2\text{pH} - \log C - 14$.

d) Compléter le tableau ci-dessus. En déduire la valeur moyenne de pK_a .

Corrigé



A 80°C $K_e = 2,5 \cdot 10^{-13}$

1- $pK_e = -\log K_e = -\log(2,5 \cdot 10^{-13}) = 12,6$

2- Si $pH = \frac{pK_e}{2} = 6,3$ milieu neutre

Si $pH > \frac{pK_e}{2} = 6,3$ milieu basique

Si $pH < \frac{pK_e}{2} = 6,3$ milieu acide

Donc à 80°C $pH = 6,5 \Rightarrow$ milieu basique

3- $[OH^-] = \frac{n_{(OH^-)}}{V} = \frac{10^{-4}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{-14+4,7} = 5,01 \cdot 10^{-10}$



A_1H $pH_1 = 4,7$; $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

A_2H $pH_2 = 3,9$

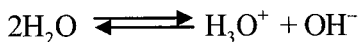
1- A_1H ; $[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-4,7} \text{ mol.L}^{-1}$

A_2H ; $[H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-3,9} \text{ mol.L}^{-1}$

$[H_3O^+]_2 > [H_3O^+]_1$ à concentration égale $\Rightarrow$ l'acide A_2H est plus fort que l'acide A_1H .

2- a- Solution de A_1H

• Les équations : $A_1H + H_2O \rightleftharpoons A_1^- + H_3O^+$



• Inventaire des espèces autres que l'eau H_3O^+ ; OH^- ; A_1H ; A_1^-

$[H_3O^+]_1 = 10^{-4,7} = 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$[OH^-]_1 = \frac{K_e}{[H_3O^+]_1} = 10^{pH_1 - pK_e} = 10^{4,7-14} = 5,01 \text{ mol.L}^{-1}$

• Principe de l'électro neutralité :

$[A_1^-] + [OH^-]_1 = [H_3O^+]_1$

$[A_1^-] = [H_3O^+]_1 - [OH^-]_1$

$$= 1,99 \cdot 10^{-5} - 5,01 \cdot 10^{-10} \approx 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : dès que le $\text{pH} \geq 6$ on néglige la concentration des ions provenant de l'eau devant celle des ions provenant de l'acide.

- Principe de la conservation de la matière

$$C_1 = C = [A_1H] + [A_1^-] \Rightarrow [A_1H] = C - [A_1^-]$$

$$\Rightarrow [A_1H] = 10^{-2} - 1,99 \cdot 10^{-5} \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : $\frac{[A_1^-]}{C} = \frac{1,99 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} < 0,05 \Rightarrow$ on néglige $[A_1^-]$ devant C.

Solution de A_2H

- Equations des réactions $A_1H + H_2O \rightleftharpoons A_1^- + H_3O^+$



- Inventaire des espèces autres que l'eau A_1H ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^-

$$[H_3O^+]_2 = 10^{-3,7} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-]_2 = 10^{\text{pH}_2 - \text{pK}_e} = 10^{3,9-14} = 7,94 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Principe de l'électroneutralité :

$$[H_3O^+]_2 = [A_2^-] + [OH^-]_2$$

$$[A_2^-] = [H_3O^+]_2 - [OH^-]_2 = 1,26 \cdot 10^{-4} - 7,94 \cdot 10^{-11} \approx 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$3- \text{ a- } K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]_1}{[A_1H]} = \frac{1,99 \cdot 10^{-5} \times 1,99 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} \\ = 3,96 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pK}_{a1} = 7,40$$

$$K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]_2}{[A_2H]} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-2}} \\ = 1,587 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pK}_{a2} = 5,8$$

b- $\text{pK}_{a2} < \text{pK}_{a1} \Rightarrow$ l'acide A_2H est plus fort que A_1H



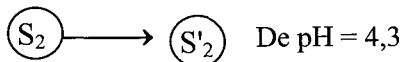
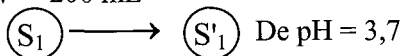
$$(S_1) ; A_1H \quad ; \quad \text{pH} = 3$$

$$(S_2) ; A_2H \quad ; \quad \text{pH} = 3$$

$$1- V = 10 \text{ cm}^3$$

$$n_{01} = n_{02} = [H_3O^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times V = 10^{-3} \times 10^{-2} = 10^{-5} \text{ mol}$$

$$2- V' = 200 \text{ mL}$$



a- Dans (S'_1)

$$n_{01} = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \times V' = 10^{-\text{pH}_1} \times V' = 10^{-3,7} \times 0,2 = 3,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{02} = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \times V' = 10^{-\text{pH}_2} \times V' = 10^{-4,3} \times 0,2 = 10^{-5} \text{ mol}$$

b- La dilution de (S_2) n'a pas modifié le nombre de mole de H_3O^+ ce qui signifie que l'ionisation de l'acide A_2H était totale dans (S_2) d'où A_2H est un acide fort.

• Principe de la conservation de la matière

$$C = [\text{A}_2\text{H}] + [\text{A}_2^-] \Rightarrow [\text{A}_2\text{H}] = C - [\text{A}_2^-]$$

$$\Rightarrow [\text{A}_2\text{H}] = 10^{-2} - 1,26 \cdot 10^{-4} \simeq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque $1,26 \cdot 10^{-4}$ est négligeable devant 10^{-2}

$$\text{car } \frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 1,26 \cdot 10^{-2} = 0,0126 < 0,065$$

$$b- \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{y_f}{y_{\max}}$$

x_f = l'avancement final

$$y_f = \frac{x_f}{V} = \text{l'avancement volumique}$$



$$\begin{array}{ccccc} t = 0 & c & \text{excès} & 0 & 10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}} \\ t_f & c - y_f & \text{excès} & y_f & 10^{-\text{pH}} \end{array}$$

$$y = y_{\max} \Rightarrow c - y_{\max} = 0 \Rightarrow y_{\max} = c$$

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

$$10^{-\text{pH}} = y_f + [\text{OH}^-]$$

$$= y_f + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$$

$$\text{Lorsque } \text{pH} \leq 6 \Rightarrow \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} < 0,05 \text{ donc } [\text{OH}^-] \text{ est négligeable devant } 10^{-\text{pH}}$$

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

$$\tau_1 = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C} = \frac{1,99 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 1,99 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau_2 = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

$$\tau_2 > \tau_1 \Rightarrow \text{A}_2\text{H} \text{ est plus fort que A}_1\text{H.}$$

Remarque : Par contre la dilution de (S_1) a entraîné l'augmentation du nombre de moles de H_3O^+ ce qui signifie que l'ionisation de A_1H n'est pas totale d'où A_1H est un acide faible.

c- Pour un acide fort $pH = -\log C_2$

$$\Rightarrow C_2 = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ mol}$$

3- $C_1 = 5,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ concentration initiale de l'acide faible A_1H

a- Tableau d'évolution :

Equation de la réaction		$A_1H + H_2O \rightleftharpoons A_1^- + H_3O^+$			
Etat du système	Avancement	$[A_1H]$	$[H_2O]$	$[A_1^-]$	$[H_3O^+]$
$t = 0$	0	C_1	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_{final}	y_f	$C_1 - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

$$b- \tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}}$$

$pH < 6$ on néglige les concentrations des ions provenant de l'auto-ionisation de l'eau devant celles provenant de l'ionisation de l'acide

$$\Rightarrow y_f = [A_1^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\text{Or } y_{\max} = C_1$$

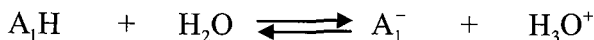
$$\Rightarrow \tau_f = \frac{[H_3O^+]}{C_1} = \frac{10^{-pH}}{C_1} = \frac{10^{-3}}{5,75 \cdot 10^{-2}} = 0,0174$$



$A_1H ; A_2H$

$$C_1 = C_2 ; pH_1 = 2,9 ; pH_2 = 2$$

1- a- pH d'une solution acide fort.



$t = 0$	C	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_f	$C - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

$$\bullet [H_3O^+] = [H_3O^+]_{\text{acide}} - [H_3O^+]_{\text{eau}} \\ = [A^-] - [OH^-]$$

$$pH < 6 \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{eau}} = [OH^-] \ll [H_3O^+]$$

$$\text{acide fort} \Rightarrow [A^-] = C$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = [A^-] = C$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = -\log C}$$

b- Dilution 10 fois $\Rightarrow C' = \frac{C}{10}$

$$\Rightarrow \text{pH}' = -\log C' = -\log \frac{C}{10} = -\log C + \log 10 = \text{pH} + 1$$

$$\text{pH}' = \boxed{\text{pH} + 1}$$

2- a- suite à la dilution 10 fois :

• pour l'acide A_1H

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}'_1 - \text{pH}_1 = 3,4 - 2,9 = 0,5 \neq 1$$

$\Rightarrow A_1H$ n'est pas un acide fort c'est un acide faible

• pour l'acide A_2H

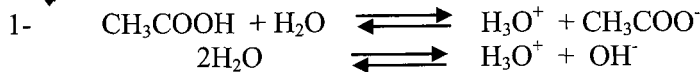
$$\Delta \text{pH} = \text{pH}'_2 - \text{pH}_2 = 3 - 2 = 1$$

$\Rightarrow A_2H$ est un acide fort

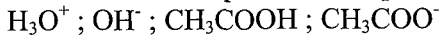
$$b- C_1 = C_2 = C$$

$$\text{pH}_2 = -\log C \Rightarrow C = 10^{-\text{pH}_2} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_1 = C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$



• Inventaire des espèces autres que l'eau



$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} = 10^{2,9-14} \\ &= 10^{-11,1} = 7,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

• Principe de l'électro neutralité

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \\ &= 1,26 \cdot 10^{-3} - 7,94 \cdot 10^{-12} \\ &\simeq 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

• Principe de la conservation de la matière

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ &= 10^{-1} - 1,26 \cdot 10^{-3} \simeq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

$$(1,26 \cdot 10^{-3} \text{ est négligeable devant } 0,1 \text{ car } \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,26 \cdot 10^{-2} = 0,0126 < 0,05)$$

$$2- \quad \alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

$\alpha < 1$ l'ionisation de l'acide n'est pas totale, elle est limitée donc l'acide éthanoïque est un acide faible.

$$3- K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-1}}$$

$$K_a = 1,587 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a = 4,8$$

$$4- V_a = 10 \text{ mL} + V_1 \longrightarrow \begin{cases} V = V_a + V_e = 1L \\ pH = 3,9 \end{cases}$$

• Concentration des espèces

$$[H_3O^+] = 10^{-3,9} = 1,258 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-pK_e}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,258 \cdot 10^{-4}} = 7,94 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Principe de la neutralité électrique

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \\ \simeq 1,258 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Principe de la conservation de la matière

$$C' = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{C V_a}{V_a + V_e}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{C V_a}{V_a + V_e} - [CH_3COO^-] \\ = \frac{10^{-1} \times 10^{-2}}{1} - 1,258 \cdot 10^{-4} \\ = 8,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Le coefficient de dissociation α' . $C' = \frac{C V_A}{V_A + V_e} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\alpha' = \frac{[CH_3COO^-]}{C'} = \frac{1,258 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}}$$

$$\alpha' = 0,1258$$

Conclusion $\alpha' > \alpha \Rightarrow$ la dilution a favorisé l'ionisation de l'acide.

$$5- C'' = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 6$$

$$\alpha'' = \frac{[H_3O^+]}{C''} = \frac{10^{-6}}{10^{-6}} = 1$$

Solution très diluée $\Rightarrow \alpha'' = 1 \Rightarrow$ l'ionisation de l'acide est totale.

Conclusion

Dans une solution très diluée l'acide faible se comporte comme un acide fort.



$$C_1 = C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$B_1 ; \text{pH}_1 = 9,8$$

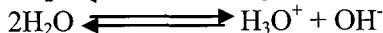
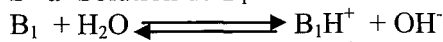
$$B_2 ; \text{pH}_2 = 11,2$$

$$1- [\text{OH}^-]_2 = 10^{\text{pH}_1 - \text{pK}_e} = 10^{9,8 - 14} = 10^{-4,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

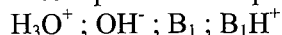
$$[\text{OH}^-]_2 = 10^{\text{pH}_1 - \text{pK}_e} = 10^{9,8 - 14} = 10^{-4,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_2 > [\text{OH}^-]_1 \Rightarrow B_2 \text{ est une base plus forte que la base } B_1.$$

2- a- Solution de B_1



• les espèces autres que l'eau



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-9,8} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_1 = 10^{\text{pH}_1 - \text{pK}_e} = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Principe de la neutralité électrique (P.N.E)

$$[\text{B}_1\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} - 1,58 \cdot 10^{-10} \\ \approx 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Principe de la conservation de la matière (P.C.M)

$$C = [B_1] + [BH_1]$$

$$\Rightarrow [B_1] = C - [B_1\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^{-4} \approx 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

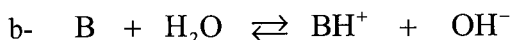
• La solution de B_2

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{\text{pH}_2} = 10^{-11,2} = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_2 = 10^{\text{pH}_2 - \text{pK}_e} = 10^{-11,4 - 14} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{B}_2\text{H}^+] = [\text{OH}^-]_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]_2 ; [\text{OH}^-]_2 = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{B}_2] = C - [\text{B}_2\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-3} - 1,58 \cdot 10^{-3} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



t = 0	C	excès	0	$10^{\frac{\text{pK}_e}{2}}$
t _f	(C - τ _f)	excès	y _f	$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$

$$\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{[\text{BH}^+]}{C}$$

$$\tau_1 = \frac{[\text{BH}^+]_1}{C} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,26 \cdot 10^{-2} = 0,0126$$

$$\tau_2 = \frac{[\text{BH}^+]_2}{C} = \frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,316$$

c- $\tau_2 > \tau_1 \Rightarrow B_2$ est plus forte que B_1

$$3- a- K_{a1} = \frac{[\text{B}_1][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}_1\text{H}^+]} = \frac{4,3 \cdot 10^{-3} \times 1,58 \cdot 10^{-10}}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 1,078 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{p}K_{a1} = -\log K_{a1} = 7,97$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{B}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}_2\text{H}^+]} = \frac{6,3 \cdot 10^{-12} \times 3,42 \cdot 10^{-3}}{1,58 \cdot 10^{-3}} = 13,636 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{p}K_{a2} = -\log K_{a2} = 10,86$$

b- On sait que $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e = 14$ à 25°C

$$\text{p}K_b = \text{p}K_e - \text{p}K_a$$

$\text{p}K_{a2} > \text{p}K_{a1} \Rightarrow \text{p}K_{b2} < \text{p}K_{b1} \Leftrightarrow K_{b2} > K_{b1} \Rightarrow B_2$ est une base plus forte que B_1 .



2- Tableau descriptif

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
$t = 0$	0	C	excès	0	$10^{\frac{\text{p}K_e}{2}}$
t_{final}	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	10^{pH}

Avec $y = \frac{x}{V}$ x : avancement $\longrightarrow$ mol

V : volume de la solution $\longrightarrow$ L

y : avancement volumique $\longrightarrow$ mol.L⁻¹

3- Soit la solution S_1 :

$$C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH}_1 = 2,9$$

$$a- \tau_f = \frac{y_f}{y_{\text{max}}}$$

$$y_{\text{max}} = C$$

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

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

$$= y_f + 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$$

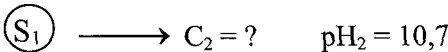
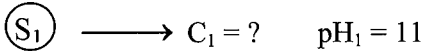
$$\text{pH} < 6 \Rightarrow 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} \text{ est négligeable devant } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = y_f$$

$$\Rightarrow \tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C_1}$$

$$\text{b- } \tau_f = \frac{10^{-2,9}}{10^{-1}} = 10^{-1,9} = 0,0125$$

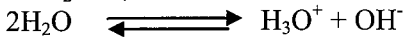
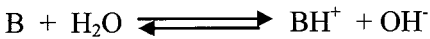
$\tau_f < 0,05 \Rightarrow$ la réaction est très limitée



Dilution 10 fois $\text{pH}'_1 = 10$

$$\text{pH}'_2 = 10,2$$

1- a- B : base forte $\Rightarrow$ ionisation totale



$[\text{OH}^-] = C$ (dès que le $\text{pH} > 8$ on néglige les molarités des ions provenant de l'eau)

$$\left(\begin{array}{l} [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{base}} + [\text{OH}^-]_{\text{eau}} \\ [\text{OH}^-]_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ \text{si } \text{pH} > 8 \rightarrow [\text{OH}^-]_{\text{eau}} \text{ est négligeable devant } [\text{OH}^-] \end{array} \right)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{10^{-14}}{C} = 14 + \log C$$

$$\text{b- } C' = \frac{C}{10} \Rightarrow \text{pH}' = 14 + \log \frac{C}{10} = 14 + \log C - \log 10 = 14 + \log C - 1$$

$$\Rightarrow \text{pH}' = \text{pH} - 1$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH} = -1$$

La variation est une diminution

$$\text{c- } \begin{cases} \text{pour } \text{S}_1 \quad \Delta \text{pH}_1 = -1 \Rightarrow \text{base forte} \\ \text{pour } \text{S}_2 \quad \Delta \text{pH} \neq -1 \Rightarrow \text{base faible} \end{cases}$$

$$2- \quad \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \quad \text{pK}_{a2} = 9,2$$



Les espèces : H_3O^+ ; OH^- ; NH_3 ; NH_4^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10,7} = 1,99 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3,3} = 5,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• P.N.E : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 5,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Loi d'action de masse

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

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_a \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-pK_a} \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-1,2} \times 5 \cdot 10^{-4}}{10^{-10,7}}$$

$$[\text{NH}_3] = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c - 1 - \alpha = \tau_f$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{10^{\text{pH}_2 - \text{pK}_e}}{C_2} = 0,031 < 0,05$$

C-2- Une dilution favorise l'ionisation, donc l'équilibre se déplace dans le sens d'ionisation de NH_3



le couple est $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$

b- Les espèces autres que l'eau :

H_3O^+ ; OH^- ; HCOO^- et HCOOH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} = 10^{-11,6} = 2,51 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

• P.N.E

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 3,98 \cdot 10^{-3} - 2,51 \cdot 10^{-12} \\ \simeq 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

• P.C.M

$$C_A = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] \Rightarrow [\text{HCOOH}] = C_A - [\text{HCOO}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{HCOOH}] = 10^{-1} - 3,98 \cdot 10^{-3} \simeq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\left(\frac{3,98 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 0,0398 < 0,05 \right)$$

$$c- K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(3,98 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-1}} = 1,58 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a = 3,8$$

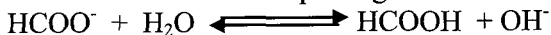
$$pK_a = 3,8$$

$$2- \text{HCOONa} ; C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; \text{pH} = 8,2$$

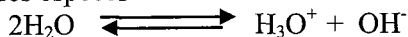


Na^+ est un ion spectateur

HCOO^- est une base faible qui réagit avec l'eau selon :



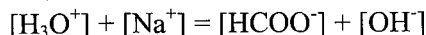
• Les espèces



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,25} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} = 10^{8,25 - 14} = 1,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

• P.E.N

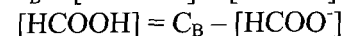


$$\Rightarrow [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$= 5 \cdot 10^{-9} + 5 \cdot 10^{-2} - 1,78 \cdot 10^{-6}$$

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

• P.C.M



$$= C_B - ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$= C_B - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{Na}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$= [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= 1,78 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-9}$$

$$\simeq 1,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\left(\frac{6 \cdot 10^{-9}}{1,58 \cdot 10^{-6}} < 0,05 \right)$$

$$c - K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{5 \cdot 10^{-9} \times 5 \cdot 10^{-2}}{1,78 \cdot 10^{-6}} = 14,04 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1,404 \cdot 10^{-5})$$

$$pK_a = 4,58$$



$$1- A- C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

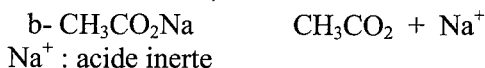
M = masse molaire du sel ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$)

$$= 2 \times 12 + 3 + 32 + 23 = 82 \text{ g.mol}^{-1}$$

V = volume de la solution

m = masse de sel dissous

$$A.N : C = \frac{0,41}{82 \times 0,1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



CH_3CO_2^- : base faible, elle réagit avec l'eau selon :



Les couples acide-base mis en jeu sont :



c- Les espèces chimiques autres que l'eau présentes dans la solution S sont :
 Na^+ ; H_3O^+ ; OH^- ; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3CO_2^-

d- • Electro neutralité

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] \quad (1)$$

• Conservation de la matière

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = C \quad (2)$$

• Loi d'action de masse

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \quad (3)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$2- a- [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ et } [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$$

pour toutes ces solutions

$$7,90 \leq \text{pH} \leq 8,9 \Rightarrow 10^{-8,9} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-7,9}$$

$$\Leftrightarrow 10^{-6,1} \leq [\text{OH}^-] \leq 10^{-5,1} \Rightarrow 10^{-3,8} \leq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \leq 10^{-1,8}$$

$$\Leftrightarrow 1,58 \cdot 10^{-4} \leq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \leq 1,58 \cdot 10^{-2} = 0,0158$$

$$0,0158 < 0,05 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ est négligeable devant } [\text{OH}^-]$$

$$b- [\text{OH}^-] = x$$

$$\text{La relation (1)} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \\ \simeq [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$$

Or Na^+ est un acide inerte ; $[\text{Na}^+] = C$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - x$$

$$(2) \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - C + x$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$$

$$c- K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C}{K_e}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \log C + \log K_e$$

$$= 2\text{pH} - \log C - \text{pK}_e$$

à 25°C $\text{pK}_a = 2\text{pH} - \log C - 14$

d-

C (mol.L ⁻¹)	0,100	0,050	0,010	0,005	0,001
pK _a	4,80	4,70	4,80	4,70	4,80

$$\text{pK}_{\text{amoy}} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3} + \text{pK}_{a4} + \text{pK}_{a5}}{5}$$

$$= \frac{4,80 + 4,70 + 4,80 + 4,70 + 4,80}{5}$$

5

$\text{pK}_{\text{amoy}} = 4,76$