

On donne : à 25°C,  $K_e = 10^{-14}$

Exercice N°4

N.B : une monobase B est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si :  $\tau_f \leq 5.10^{-2}$ .

I°/ Pour préparer trois solutions aqueuses (S<sub>1</sub>), (S<sub>2</sub>) et (S<sub>3</sub>) de même concentration molaires  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on dissout respectivement trois monobases B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub> dans l'eau pure. Les résultats de la mesure du pH de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre :

Solution	(S <sub>1</sub> )	(S <sub>2</sub> )	(S <sub>3</sub> )
pH	11,4	11,1	13

- 1) Montrer que B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> sont deux bases faibles alors que B<sub>3</sub> est une base forte.
- 2) La mesure du pH au cours de la dilution de (S<sub>1</sub>) 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<sub>1</sub>) de la figure 1.
  - a- En utilisant l'expression de  $\tau_f$ , que l'on établira, vérifier que la base B<sub>1</sub> est faiblement ionisée dans l'eau.
  - b- En précisant les approximations utilisées, établir la relation qui lie pH à  $\log C$  et montrer qu'elle s'écrit sous la forme  $\text{pH} = b + a \log C$ . Identifier a et b.
  - c- Calculer la valeur de  $\text{pK}_{a1}$  du couple B<sub>1</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>1</sub>.

II°/ A un même volume  $V_{B2} = 10 \text{ mL}$  de (S<sub>2</sub>) et  $V_{B3} = 10 \text{ mL}$  de (S<sub>3</sub>), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (acide fort) de concentration molaire C<sub>A</sub>. La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume V<sub>A</sub> de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas, la courbe pH = f(V<sub>A</sub>). Les courbes (C<sub>2</sub>) et (C<sub>3</sub>) obtenues sont représentées sur la figure 2.

- 1) a- Identifier la courbe (C<sub>3</sub>) qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S<sub>3</sub>) et la solution d'acide nitrique.
  - b- Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C<sub>A</sub>.
- 2) a- En exploitant la courbe (C<sub>2</sub>), déterminer la valeur de  $\text{pK}_{a2}$  du couple B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>/B<sub>2</sub> et vérifier que B<sub>2</sub> est une base plus faible que B<sub>1</sub>.
  - b- Ecrire l'équation de la réaction entre B<sub>2</sub> et l'acide nitrique. Montrer que cette réaction est pratiquement totale.
- 3) a- Montrer, sans faire de calcul, que la solution obtenue à l'équivalence au point E<sub>2</sub> est acide.
  - b- Calculer  $\text{pH}_{E2}$  du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} - \log C)$  ; où C est la concentration de l'acide B<sub>2</sub>H<sup>+</sup> à l'équivalence.

