

On donne : à 25°C, $K_e = 10^{-14}$

Exercice

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_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaires $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, 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-contre :

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

- 1) Montrer que B_1 et B_2 sont deux bases faibles alors que B_3 est une base forte.
- 2) La mesure du pH au cours de la dilution de (S_1) pour des valeurs de la concentration C allant de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe (C_1) de la figure 1.
 - a- En utilisant l'expression de τ_f , que l'on établira, vérifier que la base B_1 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 $\text{p}K_{a1}$ du couple $B_1\text{H}^+/B_1$.

II°/ A un même volume $V_{B2} = 10 \text{ mL}$ de (S_2) et $V_{B3} = 10 \text{ mL}$ de (S_3), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO_3 (acide fort) de concentration molaire C_A . La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume V_A de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas, la courbe $\text{pH} = f(V_A)$. Les courbes (C_2) et (C_3) obtenues sont représentées sur la figure 2.

- 1) a- Identifier la courbe (C_3) qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S_3) et la solution d'acide nitrique.
 - b- Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_A .
- 2) a- En exploitant la courbe (C_2), déterminer la valeur de $\text{p}K_{a2}$ du couple $B_2\text{H}^+/B_2$ et vérifier que B_2 est une base plus faible que B_1 .
 - b- Ecrire l'équation de la réaction entre B_2 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_2 est acide.
 - b- Calculer pH_{E2} du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} - \log C)$; où C est la concentration de l'acide $B_2\text{H}^+$ à l'équivalence.

Figure 1

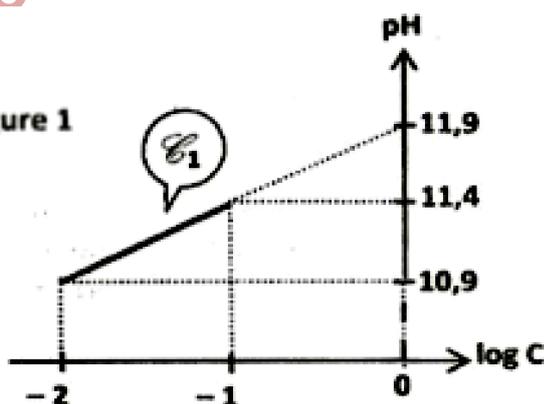


Figure 2

