

Exercice 1



L'aspirine est formée essentiellement par l'acide acétylsalicylique $R - COOH$ dont on se propose de déterminer le pK_a .

L'équation de sa réaction de dissolution dans l'eau est : $R - COOH + H_2O \rightleftharpoons R - COO^- + H_3O^+$

On prépare une solution (S) d'aspirine de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

1°) Montrer que le pH d'une solution aqueuse (S), de concentration C , d'un acide faiblement ionisé AH , vérifie la relation suivante : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$ où $pK_a = pK_{a(AH/A^-)}$.

2°) A partir de la solution (S), on prépare différentes solutions (S_i) de concentration molaire C_i , on note le pH de chaque solution et on trace la courbe $pH = f(-\log C)$ donnée par la figure ci-contre :

En exploitant la courbe déterminer :

a-le pK_a du couple acide-base de l'aspirine $RCOOH/RCOO^-$.

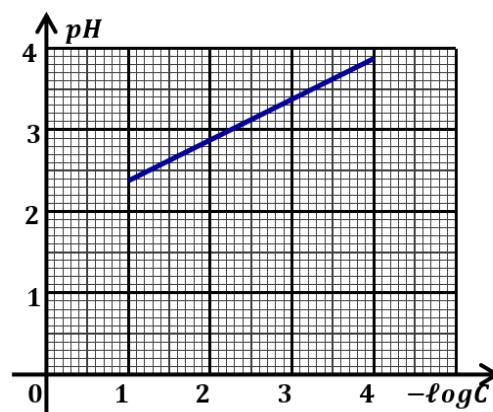
b-le pH de la solution (S).

3°) a-Calculer la concentration molaire de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution (S) autre que l'eau.

b-Calculer le taux d'avancement final de la réaction de dissolution de l'acide acétylsalicylique dans l'eau. et Vérifier que l'acide est faiblement ionisé.

4°) On dispose du matériel suivant :

- Une fiole jaugée de 100mL.
- Des béchers.
- Des pipettes jaugées de 2mL, 10mL et 20mL.



On se propose de préparer, à partir de (S), une solution (S_1) de concentration molaire $C_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume 100mL.

- Déterminer la valeur du prélèvement V à effectuer à partir de (S) pour préparer la solution (S_1).
- Décrire le mode opératoire permettant d'effectuer cette préparation en choisissant la verrerie la plus adéquate et qui nécessite le minimum d'opérations.

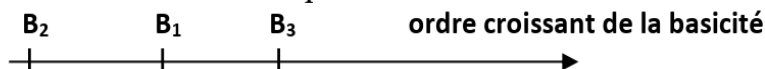
Exercice 2



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 :



- En justifiant la réponse, attribuer à chaque solution le pH correspondant.
 - Montrer que les bases B_1 et B_2 sont faibles alors que la base B_3 est forte.
 - 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.

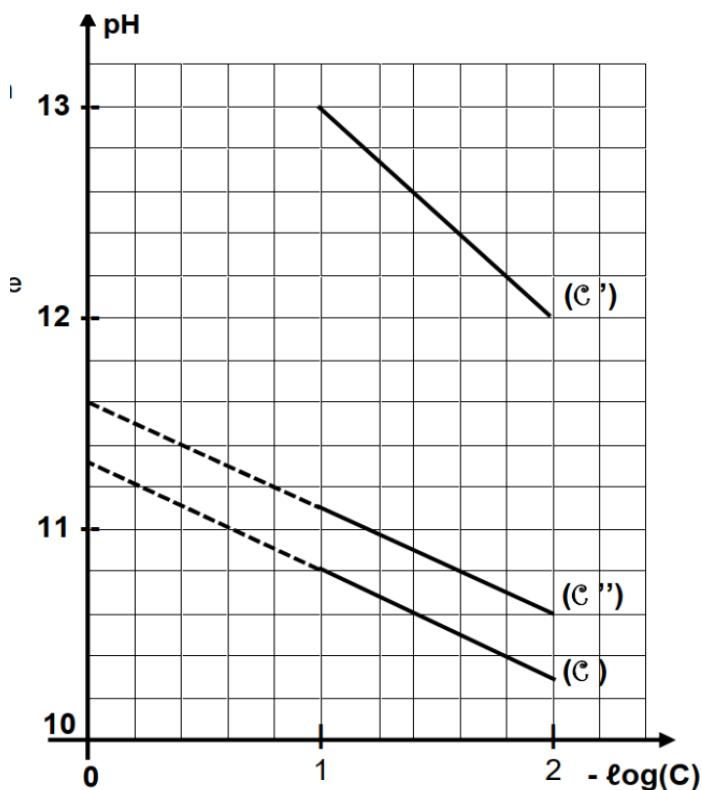
3) Pour différentes valeurs de la concentration molaire **C** (variant de **10⁻² à 10⁻¹ mol.ℓ⁻¹**) des solutions relatives aux trois monobases précédentes **B₁**, **B₂** et **B₃**, on mesure séparément le **pH** correspondant, puis on représente à chaque fois la courbe **pH** en fonction de **(- logC)**. On obtient alors les courbes **(C)**, **(C')** et **(C'')** de la figure ci contre.

a- En justifiant la réponse, attribuer chaque courbe à la base correspondante.

b- En exploitant les courbes de cette figure, déterminer :

Les valeurs des constantes **pK_{b1}** et **pK_{b2}** respectivement des couples **B₁H⁺/B₁** et **B₂H⁺/B₂**.

- Les valeurs des concentrations molaires **C'₁** et **C'₂** respectivement des solutions **(S'₁)** et **(S'₂)** correspondant aux bases **B₁** et **B₂**, ayant le même **pH** de valeur **10,6**.



Exercice 3



I- On prépare quatre solutions aqueuses acides **(S₁) ; (S₂) ; (S₃) et (S₄) de même concentration C₀** correspondant respectivement à: l'acide carbonique **H₂CO₃**; l'acide méthanoïque **HCOOH**; l'acide chlorhydrique **HCl** et l'acide nitreux **HNO₂**. Les valeurs des **pH** de ces solutions sont consignées dans le tableau ci-contre :

acide	H ₂ CO ₃	HCOOH	HCl	HNO ₂
pH	4,3	3,1	2,3	2,8

- 1°) a- Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction d'ionisation de **HCOOH** dans l'eau.
b- Etablir l'expression du taux d'avancement final de la réaction en fonction **[H⁺O]** et de **C₀**

Déduire son expression en fonction de **C₀** et du **pH**.

- 2°) a- L'un des acides est fort : Indiquer lequel. Calculer alors la valeur commune de la concentration **C₀** de ces solutions.

b- Comparer la force des acides faibles.

3°) Les valeurs des **pKa** des couples acide/base correspondants aux acides faibles sont consignées dans le tableau ci-contre :

Associer chaque valeur de pKa au couple acide-base correspondant tout en justifiant la réponse.

Couple : acide /base	A ₁ /B ₁	A ₂ /B ₂	A ₃ /B ₃
pKa	3,3	3,75	6,3

II-

À un volume V_0 de (S_1), on ajoute un volume V_e d'eau pure pour obtenir une solution (S) de concentration C. Pour différentes valeurs de V_e , on détermine le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'ionisation de l'acide H_2CO_3 dans chaque solution (S') obtenue. Les résultats ont permis de tracer la courbe ci-jointe traduisant les variations de τ_f^2 en fonction de V_e

1°) Etablir l'expression de la concentration C de la solution (S)

en

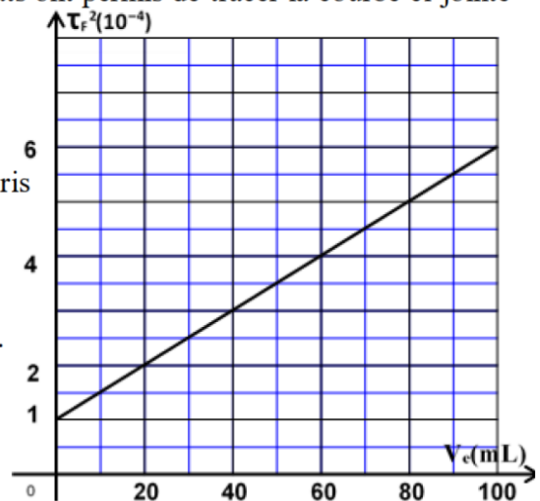
fonction de C_0 , V_0 et V_e .

2°) Montrer, à partir de la courbe, que pour tout volume V_e , compris entre 0 et 100 mL, on peut considérer que l'acide H_2CO_3 est faiblement ionisé.

3°) Etablir l'expression de la constante d'acidité **Ka** du couple correspondant à l'acide carbonique en fonction de C et τ_f .

4°) a- Montrer que $\tau_f^2 = \frac{K_a V_e}{C_0 V_0} + \frac{K_a}{C_0}$

b- Retrouver la valeur du pKa du couple correspondant à l'acide H_2CO_3 et le volume V_0 .



Exercice 4



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 $pH_1 = 13$ et $pH_2 = 11,1$.

1°) Etablir l'expression du taux d'avancement final τ_f d'une base B.

2°) Montrer que B_1 est une base forte et que B_2 est une base faiblement ionisée.

3°) a- Montrer que la constante d'acidité K_a du couple B_2H^+/B_2 s'écrit sous la forme $K_a = \frac{K_e}{C \cdot \tau_f^2}$.

b-Déduire l'expression du pH de B_2 en fonction de C, pK_e et pK_a .

4°) On prépare différentes solutions de la base B_2 dont les concentrations molaires sont inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et supérieures à $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

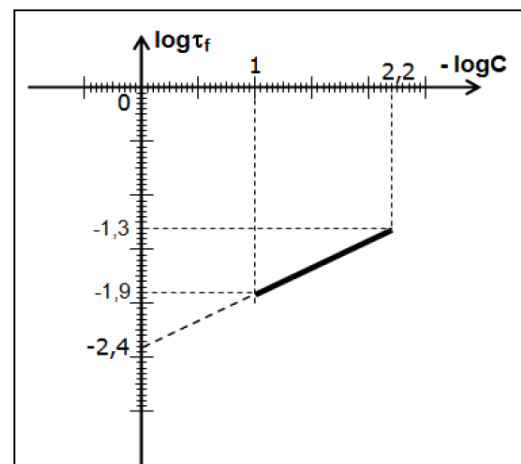
On a déterminé le taux d'avancement final τ_f de chaque solution ce qui nous a permis de tracer la courbe ci-contre

a-Justifier l'allure de la courbe.

b- En exploitant cette courbe :

*Déterminer le **pKa** du couple B_2H^+/B_2 .

*Montrer que la dilution favorise l'ionisation d'une base faible.



FIN DE LA SEANCE CORRECTION AUJOURD'HUI