

Chimie : Thème : pH des solutions aqueuses

Exercice n°1 : Toutes les solutions sont prises à 25°C température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. Dans ce qui suit , on néglige les ions hydronium H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau pure devant ceux présents dans une solution acide.

Dans l'eau distillée , on dissout séparément deux acides , l'un A_1H (inconnu) et l'autre CH_3CO_2H (acide éthanóique) ; on obtient deux solutions aqueuses respectivement S_1 et S_2 de même concentration C et de pH : $pH(S_1) = 2$ et $pH(S_2) = 3,4$.

1°) a°) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique , noté τ , relatif à la réaction d'un acide AH avec l'eau.

b°) Montrer que le taux d'avancement s'écrit $\tau_F = \frac{10^{-pH}}{C}$.

2°) Dans une fiole jaugée de capacité 100 mL , contenant un volume $V_1 = 20$ mL de la solution S_1 de l'acide A_1H , on ajoute un volume $V = 80$ mL d'eau distillée . Après homogénéation de ce mélange , on obtient une solution S'_1 de concentration C' .

a°) Vérifier que $C' = \frac{C}{5}$.

b°) Un pH-mètre , qui a permis de mesurer le pH avant et après la dilution , a donné respectivement les valeurs de $pH(S_1)$ et de $pH(S'_1)$ telque : $pH(S'_1) = pH(S_1) + \log 5$.

Montrer que le taux d'avancement final avant dilution τ_{F1} , et après dilution τ'_{F1} reste le même.

c°) Déduire que l'acide A_1H est un acide fort.

d°) Vérifier que $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3°) a°) Calculer le taux d'avancement final τ_F qui accompagne la dissolution de l'acide éthanóique dans l'eau.

b°) En déduire que cet acide est faiblement ionisé dans l'eau ($[CH_3CO_2^-] < 5 \cdot 10^{-2} \cdot [CH_3CO_2H]$).

4°) a°) Montrer que le pH de la solution S_2 s'écrit : $pH = \frac{1}{2} (pKa - \log C)$ avec Ka la constante

d'acidité de l'acide correspondant.

b°) Déduire la valeur de pKa .

Exercice n°2 : Toutes les solutions sont prises à 25°C température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On prélève séparément un volume $V_0 = 5$ mL de deux solutions aqueuses (S_1) d'une base (B_1) et (S_2) d'une base (B_2) , de même $pH = 11,1$ et on complète dans chaque cas avec de l'eau distillé jusqu' 'à 100 mL . On obtient deux nouvelles solutions (S'_1) et (S'_2) de pH 9,8 et 10,4.

1°) donner le nom de l'opération réalisée pour passer de (S_1) et (S_2) à (S'_1) et (S'_2) et préciser la verrerie qu'on doit utiliser pour réaliser le travail avec précision.

2°) a°) Calculer le nombre n_0 de moles d'ions hydroxyde contenus dans le volume V_0 prélevé.

b°) calculer les nombres n_1 et n_2 de moles d'ions OH^- contenus dans les solutions (S_1) et (S_2) et les comparer à n_0 .

c°) En déduire que la base (B_1) est forte tandis que (B_2) est faible.

3°) Sachant que la base (B_2) est l'ammoniac NH_3 et que la concentration de (S_2) est $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a°) Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

b°) Montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau est :

$$\tau_f = \frac{10^{(pH-pK_e)}}{C_2}$$

Vérifier par le calcul de τ_f que la base (B_2) est faiblement ionisé dans l'eau.

c°) *Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple dont l'ammoniac est la forme basique .

*Etablir la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \tau_f$.

*En déduire la valeur de pK_a du couple acide base dont l'ammoniac est la forme basique.

4°) a°) Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'ammoniac avec l'eau pour la solution (S_2).

b°) En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'ammoniac.

Exercice n°3 : Toutes les solutions sont prises à 25°C température pour laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions basiques (S_1) et (S_2), de même concentration molaire $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

*(S_1) ; solution d'hydroxyde de sodium Na OH .

*(S_2) , solution d'ammoniac NH_3 .

La mesure du pH de ces deux solutions est consignée dans le tableau suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)
pH	12	10,6
$[\text{H}_3\text{O}^+]$		
$[\text{OH}^-]$		

1°) a°) Définir une base selon Bronsted.

b°) Reproduire et compléter le tableau ci-dessus.

c°) En déduire que l'hydroxyde de sodium est une base forte , alors que l'ammoniac est une base faible.

2°) a°) Ecrire l'équation modélisant la réaction qui a lieu entre l'ammoniac (NH_3) et l'eau.

b°) Indiquer les couples acide base mis en jeu au cours de cette réaction.

c°) On désigne par K_a la constante d'acidité du couple acide base correspondant à la base NH_3 .

Exprimer K_a en fonction de K_e , C et $[\text{OH}^-]$. Trouver la valeur de pK_a .

3°) On dilue modérément la solution (S_2) d'ammoniac .Dire , en le justifiant , si chacune des propositions ci-dessous est vraie ou fausse.

Proposition 1 : Suite à la dilution de la solution (S_2) , le pK_a ne change pas.

Proposition 2 : Suite à la dilution de la solution (S_2) , le pH augmente.

4°) Un volume $V_A = 20\text{mL}$ de la solution de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort) de concentration molaire C_A est dosé par la solution (S_1) d'hydroxyde de sodium.

a°) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.

b°) Préciser , en le justifiant , le caractère (acide , basique ou neutre) du mélange obtenu à l'équivalence.

c°) Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence est de 10mL .déterminer la valeur de C_A .

Exercice n°4 : A partir des acides notés A_1H , A_2H et A_3H , on prépare à 25 °C les solutions (S_1) , (S_2) et (S_3) , de concentrations molaires respectives C_1 , C_2 et C_3 et de pH respectifs $pH_1 = 3,4$, $pH_2 = 2$ et $pH_3 = 2$.

1°) Avec une solution aqueuse de soude de concentration molaire C_B , on dose le même volume $V_A = 10$ mL de chacune des solutions (S_1) , (S_2) et (S_3) . Les volumes de solution de soude ajoutés à l'équivalence sont égaux respectivement à 3 mL , 10 mL et 2 mL.

a°) Montrer que les solutions (S_1) et (S_2) ont la même concentration molaire.

b°) En déduire que l'acide A_3H est plus fort que l'acide A_1H .

2°) a°) Trouver une relation entre C_2 et C_3 .

b°) En déduire , parmi A_1H , A_2H et A_3H , l'acide le plus fort.

3°) On réalise la dilution au 1/10 de chacune des solutions précédentes . En mesurant le pH des nouvelles solutions (S'_1) , (S'_2) et (S'_3) , on trouve successivement : $pH'_1 = 3,9$, $pH'_2 = 2,5$ et $pH'_3 = 3$.

Montrer que les résultats de mesure de pH après dilution confirment la réponse à la question (2.b) et que l'acide en question est un acide fort.

4°) a°) Calculer la concentration molaire initiale de la solution d'acide fort.

b°) En déduire la valeur de la concentration molaire C_B de la solution de soude utilisée pour le dosage .

5°) a°) calculer les valeurs des concentrations des deux solutions d'acides utilisées avant la dilution .

b°) Montrer que A_1H est l'acide le plus faible.

Exercice n°5 : Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est

$K_e = 10^{-14}$. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau. En dissolvant chacun des trois acides A_1H , A_2H et A_3H dans l'eau pure ; on prépare respectivement trois solutions aqueuses acides (S_1) , (S_2) et (S_3) de même concentration molaire C . L'un des acides est fort , alors que les deux autres sont faibles.

La mesure des pH des trois solutions fournit le tableau suivant :

Solutions	(S_1)	(S_2)	(S_3)
pH	3,2	1,6	2,9

1°) Classer les acides A_1H , A_2H et A_3H par ordre de force croissante . En déduire que A_2H est l'acide fort.

2°) Rappeler l'expression du pH d'une solution d'un acide fort. Déterminer alors la valeur de C .

3°) a°) Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique de la réaction de l'acide A_1H avec l'eau. On désigne par y l'avancement volumique la réaction .

b°) Calculer , le taux d'avancement final τ_f .

c°) Montrer que la constante d'acidité K_{a1} du couple A_1H / A_1^- est donnée par la relation :

$$K_{a1} = C \cdot \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)} . \text{ Calculer sa valeur.}$$

4°) A un volume $V_A = 20$ mL de la solution (S_3) , on ajoute un volume $V_B = 10$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium Na OH (base forte) de concentration molaire $C_B = C$. Après agitation , la mesure du pH du mélange réactionnel donne $pH = 4,2$.

a°) Déterminer , en le justifiant , la valeur de la constante d'acidité K_{a3} de couple A_3H / A_3^-

b°) Comparer K_{a1} , K_{a3} et en déduire de nouveau une classification des forces des acides A_1H et A_3H .