

Physique : Thème : pH des solutions aqueuses

Exercice n°1 : Principale Bac math 2018

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.

On dispose de deux solutions aqueuses (S₁) et (S₂) respectivement de monobases B₁ et B₂ de même concentration molaire initiale C₀. Dans le but de déterminer C₀ et d'identifier la force de chacune des monobases B₁ et B₂, on réalise deux expériences.

Première expérience :

A partir de la solution (S₁), on prépare par dilution successives n fois, différentes solutions (S₁)_n ; avec (n = 2,3,4,...10). Les solutions obtenues sont supposées toujours faiblement diluées. A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné, on mesure le pH de chacune des solutions (S₁)_n. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la **figure 1** traduisant l'évolution du pH en fonction de log n.

On rappelle que pour une solution aqueuse de concentration C d'une monobase forte faiblement diluée : $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$.

- 1) En exploitant la courbe de la **figure 1** :
- Justifier que B₁ est une monobase forte ;
 - Montrer que la valeur de la concentration initiale est $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Deuxième expérience :

Par dilution successives de la solution (S₂), on prépare différentes solutions. Pour chacune de ces solutions, supposées faiblement diluées, on mesure le pH et on détermine le taux d'avancement final τ_f correspondant. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la **figure 2** traduisant l'évolution de $\log \tau_f$ en fonction de $\log C$. (C désigne la valeur que peut prendre la concentration de chacune des solutions préparées).

- 2) En exploitant la courbe de la **figure 2**, justifier que B₂ est une monobase faible.
- 3) a- Écrire l'équation de la réaction de la monobase B₂ avec l'eau.
b- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique noté y, relatif à la réaction de la monobase B₂ avec l'eau.
- 4) a- Montrer que la constante de basicité du couple B₂H⁺/B₂

$$\text{est : } K_b = \frac{C \cdot \tau_f^2}{(1 - \tau_f)}$$

b- En précisant l'approximation utilisée, déduire que :

$$\log \tau_f = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_a}{K_e} \cdot C \right)$$

- c- Justifier l'allure de la courbe de la **figure 2**.
d- Déduire la valeur du pK_a du couple B₂H⁺/B₂.

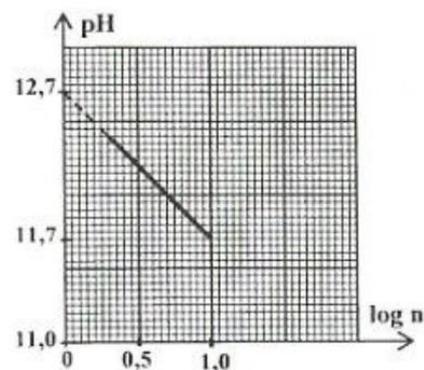


Figure 1

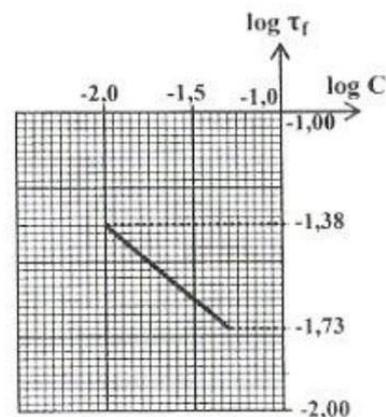


Figure 2

Exercice n°2 : Principale Bac se expert 2017

Toutes les solutions sont considérées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On négligera les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On prépare par dilution, à partir d'une solution aqueuse (S_1) d'une monobase (**B**) de concentration molaire C_1 , deux solutions aqueuses (S_2) et (S_3) de concentrations molaires respectives C_2 et C_3 . On désigne par τ_f le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (**B**) avec l'eau. Pour la solution (S_3), la plus diluée, le taux d'avancement final est $\tau_{f3} = 3,98 \cdot 10^{-2}$ et le pH a pour valeur $pH_3 = 10,6$.

1) Justifier que la monobase (**B**) est faible.

2) Pour toute solution (S_i) ($i = 1 ; 2 ; 3$), on désigne par C_i , pH_i et τ_{fi} , respectivement sa concentration molaire, son pH et le taux d'avancement final de la réaction de la monobase (**B**) avec l'eau dans (S_i).

a- Dresser le tableau descriptif d'avancement volumique y_i de la réaction de la monobase (**B**) avec l'eau.

b- Exprimer τ_{fi} en fonction de pH_i , pK_e et C_i . En déduire que $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) a- Montrer, en justifiant les approximations utilisées, que pour chacune des trois solutions étudiées le

pH s'écrit : $pH_i = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C_i)$; où K_a est la constante d'acidité du couple BH^+ / B .

b- En déduire la valeur du pK_a du couple BH^+ / B .

4) On effectue séparément le dosage d'un même volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de chacune des trois solutions (S_1), (S_2) et (S_3) par une même solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_a . On obtient les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S_1)	(S_2)	(S_3)
Volume de la solution d'acide ajouté à l'équivalence $V_{aEi}(\text{mL})$ ($i = 1 ; 2 ; 3$)	20	10	4

a- Déterminer les valeurs de C_a , C_2 et du rapport $\frac{C_1}{C_3}$.

b- On dispose du matériel suivant :

- un flacon contenant 100 mL de la solution (S_1) ;
- deux fioles jaugées de 50 mL et de 250 mL ;
- deux pipettes jaugées de 10 mL et de 20 mL ;
- une pissette remplie d'eau distillée.

En indiquant le matériel **adéquat**, décrire le mode opératoire à suivre pour préparer la solution (S_3) à partir de la solution (S_1).

Exercice n°3 : contrôle Bac sc Expert 2017

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

On considère deux solutions aqueuses mères (S_1) et (S_2) de même concentration molaire C_0 et contenant respectivement les monoacides A_1H et A_2H . On prélève un même volume de chacune des solutions (S_1) et (S_2) que l'on dilue n fois avec de l'eau distillée afin de préparer plusieurs solutions filles de concentrations différentes. On mesure alors le pH de chaque solution fille. Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes (ζ_1) et (ζ_2) de la figure 1, traduisant l'évolution du pH en fonction de $\log n$ pour les solutions filles préparées, respectivement, à partir de (S_1) et (S_2).

On rappelle que :

- pour une solution aqueuse d'un monoacide fort, de concentration molaire C_0 , le pH s'exprime par : $pH_0 = -\log C_0$;
- pour une solution aqueuse d'un monoacide faible, faiblement ionisé, de concentration molaire C_0 , le pH s'exprime par : $pH'_0 = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$; avec K_a la constante d'acidité du couple acide-base correspondant.

1) a- Exprimer le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort, n fois diluée, en fonction de $\log n$ et pH_0 .

b- Exprimer le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible, n fois diluée, en fonction de $\log n$ et pH'_0 . On suppose que l'acide reste faiblement ionisé suite à la dilution.

2) En exploitant les courbes de la figure 1 :

- a- montrer que A_1H est fort alors que A_2H est faible ;
- b- déterminer la valeur du pH initial pH_{01} de la solution (S_1). En déduire la valeur de C_0 ;
- c- montrer que $pK_a(A_2H / A_2^-) = 4,8$.

3) On dose un volume $V_a = 10$ mL de la solution (S_2), par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) (base forte) de concentration molaire $C_b = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Tracer l'allure de la courbe traduisant l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium versé au cours de ce dosage. Préciser la valeur du pH initial pH'_{02} de la solution (S_2) et les coordonnées des points de demi-équivalence et d'équivalence.

On rappelle que le pH d'une solution aqueuse d'une monobase faible, faiblement ionisée, de concentration molaire C s'exprime par : $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$.

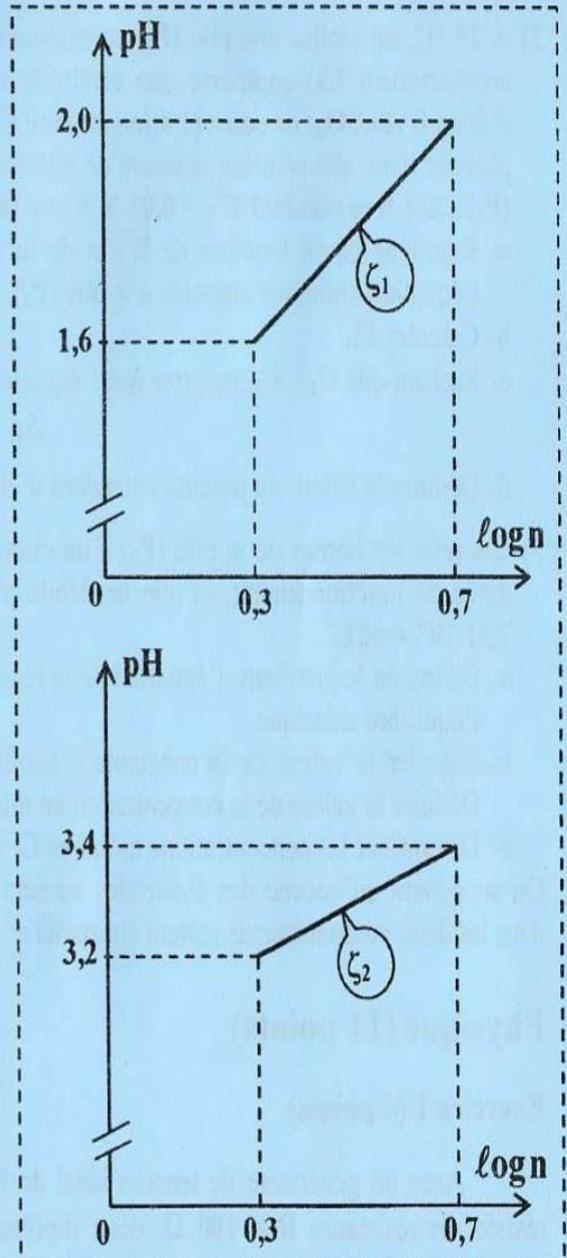


Figure 1

Exercice n°4 : Principale Bac math 2016

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère deux solutions aqueuses (S₁) et (S₂) de même pH = 11 et de concentrations respectives, C₁ et C₂. (S₁) est une solution aqueuse d'une monobase forte B₁ et (S₂) est une solution aqueuse d'une monobase faible B₂.

- 1- a- Calculer la valeur de C₁.
b- Justifier que C₂ > C₁.
- 2- a- Ecrire l'équation de la réaction de la base B₂ avec l'eau.
b- Dresser le tableau descriptif en avancement volumique noté y, relatif à la réaction de la base B₂ avec l'eau.
c- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de la base B₂ avec l'eau, en fonction de pH, pK_e et C₂.
- 3- On prélève de la solution (S₂) un volume V₀ = 10 mL que l'on dilue n fois en y ajoutant un volume V_e d'eau distillée. On obtient une solution (S'₂) de pH' = 10,65 et de concentration C'₂. On suppose que la base B₂ est faiblement dissociée dans la solution (S'₂) et que son pH' est donné par l'expression :

$$\text{pH}' = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C'_2)$$

Montrer que n ≈ 5. En déduire la valeur de V_e.

- 4- Le taux d'avancement final de la réaction de la base B₂ avec l'eau après dilution vaut τ_f = 3,5.10⁻².
a- Déterminer la valeur de C'₂ et en déduire celle de C₂.
b- Calculer la valeur du pK_a du couple B₂H⁺ / B₂.

Exercice n°5 : contrôle Bac math 2016

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. On suppose que l'on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

On considère trois solutions aqueuses (S₁), (S₂) et (S₃) de même concentration C, de même volume V = 20 mL et contenant respectivement, les acides A₁H, A₂H et A₃H. L'un des acides est fort alors que les deux autres sont faibles.

Les mesures des pH des trois solutions fournissent les résultats consignés dans le tableau suivant :

Solution	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
pH	3,60	1,70	3,45

- 1- a- Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction d'un acide AH avec l'eau en fonction du pH et de C.
b- Classer les acides A₁H, A₂H et A₃H par ordre de force d'acidité croissante. En déduire que A₂H est l'acide fort.
c- Justifier que C ≈ 2.10⁻² mol.L⁻¹.
- 2- a- On suppose que les acides A₁H et A₃H sont faiblement dissociés respectivement dans (S₁) et (S₃). Montrer que pour un acide faible, faiblement dissocié en solution aqueuse, le taux d'avancement final τ_f de la réaction de cet acide avec l'eau s'écrit : τ_f = 10^{pH - pK_a}.
b- Déduire les valeurs de pK_{a1} et pK_{a3} respectivement, des couples A₁H / A₁⁻ et A₃H / A₃⁻.
- 3- On désire avoir le même pH pour les deux solutions (S₁) et (S₃). Pour cela, on procède par dilution avec l'eau distillée, en ajoutant un volume V_e d'eau au volume V de l'une de ces solutions.
a- Préciser, en le justifiant, la solution à diluer parmi (S₁) et (S₃).
b- Sachant que l'acide considéré reste faiblement dissocié dans la solution diluée, déterminer la valeur de V_e.