

SOLUTIONS AQUEUSES

Donnée pour l'ensemble des exercices :

- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Tester les bases

Exercice SOLAQ.1 : calculs de pH

★☆☆

Par l'étude de l'état d'équilibre chimique du système à la température de 25 °C, calculer le pH des solutions suivantes.

1. Solution aqueuse d'acide éthanoïque (ou acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
2. Solution aqueuse d'ammoniaque (NH_3) à la concentration $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données à 25 °C :

couple	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$
$\text{p}K_a$	4,8	9,2

Exercice SOLAQ.2 : calcul de solubilités

(Grand classique) ★☆☆

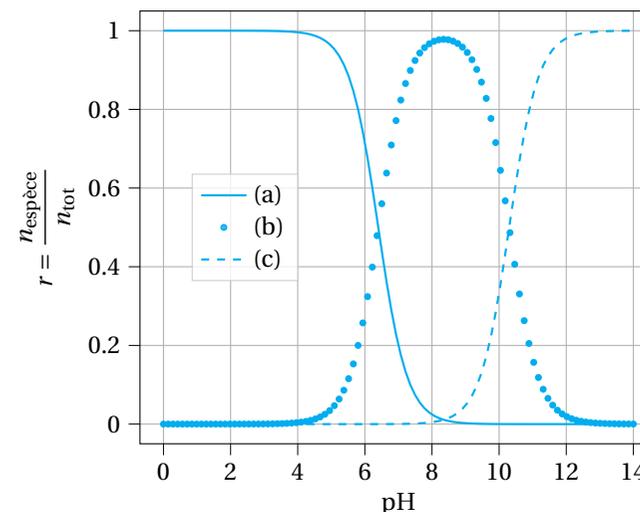
Calculer la solubilité des solides suivants à 25 °C.

1. Chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ ($\text{p}K_s = 9,8$ à 25 °C)
2. Carbonate de nickel $\text{NiCO}_3_{(\text{s})}$ ($\text{p}K_s = 6,9$ à 25 °C)
3. Chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ ($\text{p}K_s = 12,0$ à 25 °C)

Exercice SOLAQ.3 : lecture d'un diagramme de distribution

★★★☆☆

Le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3_{(\text{aq})}$ est donné ci-après.



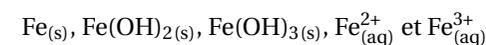
1. Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide carbonique. Justifier.
2. Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives des couples acido-basiques de l'acide carbonique.
3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide carbonique.
4. On considère une solution de pH = 7, telle que la concentration totale en espèces carbonées soit égale à $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer les concentrations de chacune des espèces carbonées dans la solution.

S'entraîner

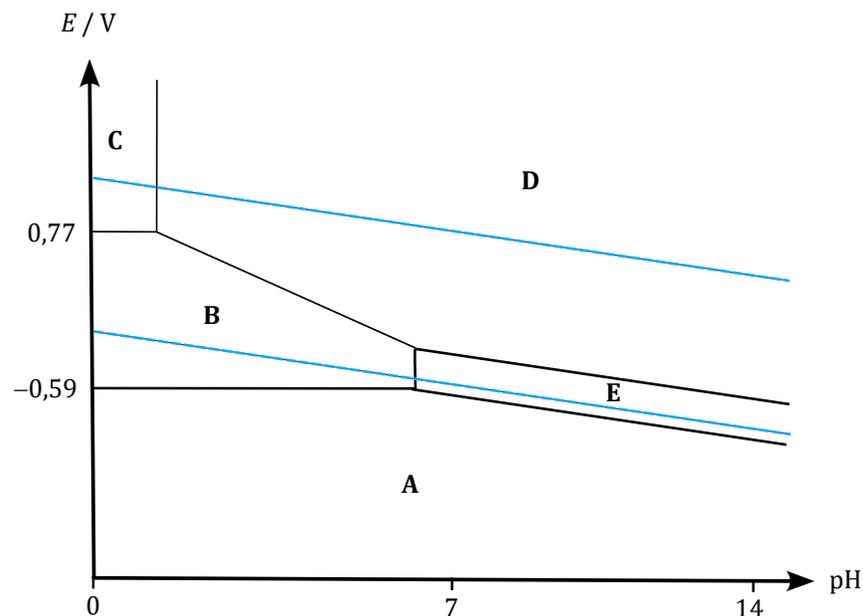
Exercice SOLAQ.4 : le fer en solution aqueuse

(Grand classique) ★☆☆

Le diagramme potentiel-pH du fer est représenté ci-après. Il a été tracé pour une concentration totale en élément fer dissous $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont les suivantes :



Les potentiels apparents des couples d'oxydoréduction de l'eau sont représentés en bleu.



1. En justifiant, indiquer quelle espèce du fer est stable ou prédominante dans chacun des domaines A, B, C, D et E.
2. Quel type de réaction observe-t-on sur frontière horizontale? De même pour une frontière verticale.
3. Retrouver les valeurs des potentiels standards d'oxydoréduction des couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. Justifier.
4. Les ions en solution de l'élément fer (ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$) peuvent être considérés comme des impuretés. Pour les éliminer, on applique la procédure suivante : on injecte du dioxygène puis on amène le pH de la solution à 5. Expliquer en quoi ce protocole permet d'éliminer les impuretés et donner les équations des différentes étapes de la réaction.
5. Déterminer si le fer métallique est stable dans les eaux océaniques (assimilées à une solution aqueuse de $\text{pH} = 7,0$) en absence de dioxygène. Si non, écrire l'équation de la réaction qui transforme le fer métallique en espèce stable dans ces conditions.

Données : $E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$.

Exercice SOLAQ.5 : effet d'ion commun

★★☆

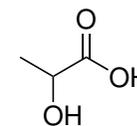
Le phosphate de zinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ est un solide blanc et inodore. Son produit de solubilité, noté K_s , vaut 10^{-32} .

1. Donner la définition de la solubilité d'un composé.
2. Calculer la solubilité du phosphate de zinc dans l'eau pure.
3. Calculer la solubilité du phosphate de zinc dans une solution de phosphate de potassium K_3PO_4 à la concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Commenter le résultat.

Exercice SOLAQ.6 : degré DORNIC d'un échantillon de lait

★★☆

Découvert au XVIII^e siècle par Carl Wilhelm SCHEELE, l'acide 2-hydroxypropanoïque, ou acide lactique, est un acide organique de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Il s'agit d'un acide α -hydroxylé : l'atome de carbone 2 porte un groupe hydroxyle. C'est une molécule chirale présente sous forme de deux énantiomères : l'acide (R)-lactique et l'acide (S)-lactique.



Parfois utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif, il est également présent naturellement dans le lait et les produits laitiers du fait de la dégradation du lactose par les bactéries. Ainsi, plus un lait est frais, moins il contient d'acide lactique. La mesure de ce composé permet donc d'avoir une idée de la fraîcheur d'un échantillon de lait.

Pour mesurer l'acidité d'un échantillon de lait, on dispose de l'unité du degré DORNIC. 1 °D correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. Un lait frais a un degré DORNIC inférieur à 18. Entre 18 et 35, le lait caille lorsque l'on le chauffe. Au delà de 35 °D, le lait caille à température ambiante.

1. Justifier, en donnant des arguments structuraux, la différence entre les valeurs des $\text{p}K_a$ de l'acide éthanoïque et de l'acide lactique.
2. Quelle est la forme acido-basique prédominante dans l'échantillon de lait? Justifier.
3. On dispose d'une solution aqueuse de soude (Na^+ ; HO^-) à la concentration $c_s = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - (a) Quelle masse d'hydroxyde de sodium solide a-t-il fallu dissoudre dans une fiole de 200 mL pour obtenir une telle concentration?
 - (b) Quelle réaction se produit entre les ions hydroxyde et l'acide lactique si l'on verse la soude dans l'échantillon de lait? Quelle est la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre? Justifier.

- (c) Quelles sont les caractéristiques devant être vérifiées par une réaction support de titrage?
4. On souhaite déterminer le degré DORNIC d'un échantillon de lait. Pour cela, on prélève un volume $V_\ell = 20,0$ mL de ce lait, auquel on ajoute un volume $V_e = 100$ mL d'eau distillée et 3 gouttes d'indicateur coloré. On effectue un titrage colorimétrique, par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_s = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fraîchement préparée.
- (a) Le titrage de l'acide lactique peut aussi être effectué par pH-métrie. Décrire l'allure qu'aurait la courbe de titrage dans ce cas.
- (b) On observe un changement de couleur pour un volume d'hydroxyde de sodium versé de 6,4 mL. En déduire le degré DORNIC du lait de l'échantillon. Le lait est-il frais?

Données à 25°C :

- pK_a du couple acide lactique / ion lactate : $pK_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-) = 3,9$;
- pK_a du couple acide éthanoïque / ion éthanoate : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- Masses molaires : $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Le pH du lait vaut 6.

Exercice SOLAQ.7 : séparation d'ions par précipitation

On souhaite séparer les ions cobalt Co^{2+} et magnésium Mg^{2+} en réalisant une précipitation sélective de leur hydroxyde.

1. Écrire l'équation de la dissolution de l'hydroxyde de magnésium (II). Même question pour l'hydroxyde de cobalt (II).
2. Donner l'expression du produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium (II), en fonction des concentrations en ion et de la concentration standard c° . Même question pour l'hydroxyde de cobalt (II).

On dispose d'une solution contenant des ions cobalt (II) à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions magnésium à la même concentration.

On souhaite précipiter plus de 99 % du cobalt, sans précipiter plus de 1 % de magnésium.

3. Calculer la concentration en ions Co^{2+} restant en solution si 99 % d'entre eux ont précipité sous forme d'oxyde de cobalt (II).
Déterminer la concentration en ions hydroxyde dans la solution. En déduire le pH de la solution pour que 99 % du cobalt précipite.

4. Calculer la concentration en ions magnésium restant en solution si 1 % du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium (II).
Déterminer la concentration en ions hydroxyde dans la solution. En déduire le pH de la solution pour que 1 % du magnésium précipite.
5. Montrer qu'il existe une zone de pH, que l'on précisera, où il est possible de précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

Données : $pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}) = 11,2$; $pK_s(\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}) = 14,8$