

**SOLUTIONS AQUEUSES (RÉVISIONS DE PCSI)**

**Tester les bases**

**Exercice SOLAQ0.1 : Calcul de pH**

1. Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la concentration  $c_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'acide chlorhydrique est un acide fort.

2. Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque  $\text{AcOH}_{(\text{aq})}$  à la concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Donnée :  $\text{p}K_a(\text{AcOH}_{(\text{aq})}/\text{AcO}^-_{(\text{aq})}) = 4,8$

3. Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$  à la concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Donnée :  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) = 4,8$

**Exercice SOLAQ0.2 : Calculs de solubilités**

1. Calculer la solubilité du chlorure d'argent ( $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ ,  $\text{p}K_s = 9,8$ ) dans l'eau pure.

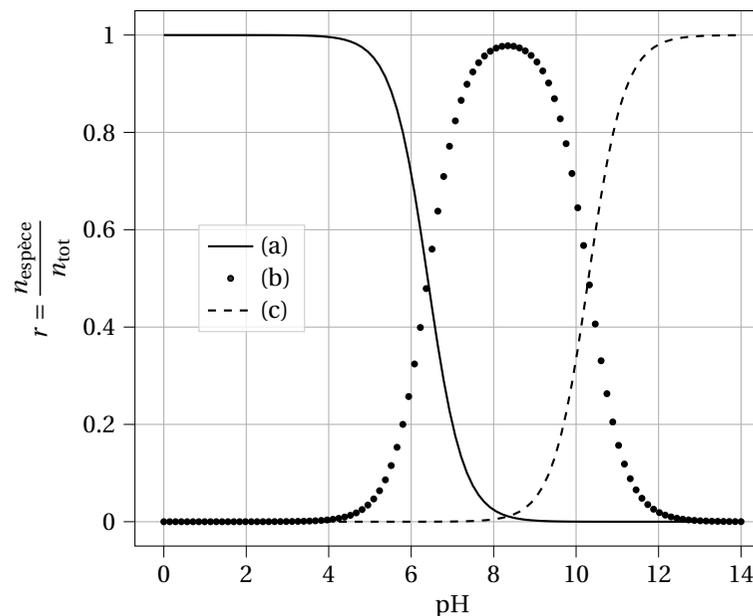
2. Calculer la solubilité du chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ ,  $\text{p}K_s = 12,0$ ) dans l'eau pure. Même question dans une solution aqueuse de chromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ , sel totalement soluble dans l'eau) à la concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Exercice SOLAQ0.3 : Lecture d'un diagramme de distribution**

On donne ci-après le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

- Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide carbonique. Justifier.
- Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives des couples acido-basiques de l'acide carbonique.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide carbonique.

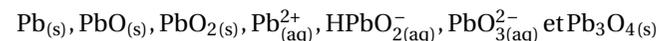
4. On considère une solution de  $\text{pH} = 7$ , telle que la concentration totale en espèces carbonées soit égale à  $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer les concentrations de chacune des espèces carbonées dans la solution.



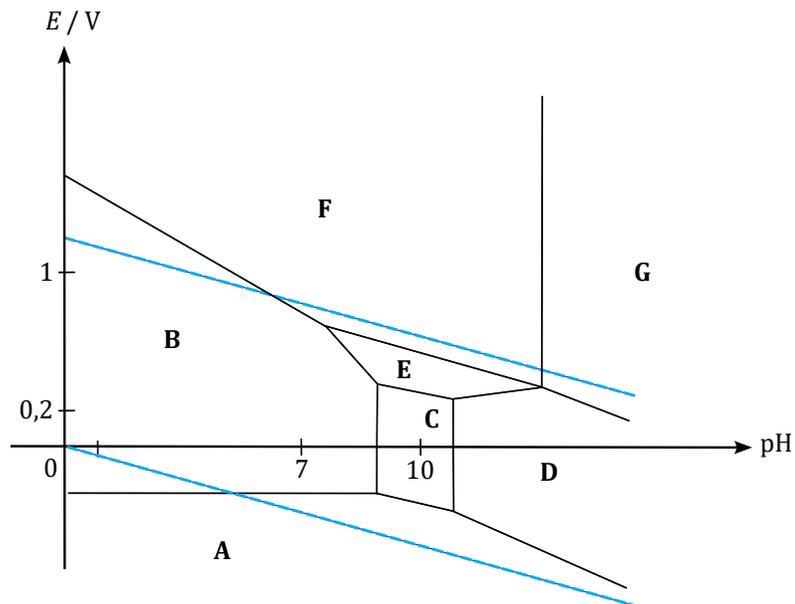
**S'entraîner**

**Exercice SOLAQ0.4 : Étude du diagramme potentiel-pH du plomb**

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme potentiel-pH du plomb représenté ci-après sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à :  $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés bleus sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.



- Attribuer à chacun des domaines du diagramme potentiel-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.
- Définir ce que sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation. Puis nommer ceux du plomb.
- Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de  $\text{PbO}_{2(s)}$  et  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$ .
- Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de  $\text{PbO}_{(s)}$ .
- L'ingestion de plomb provoque le saturnisme. À l'aide du diagramme du plomb et sachant que les Romains avaient un système de canalisations en plomb, expliquer pourquoi nombre d'entre eux souffraient du saturnisme.

Données :

- $\text{PbO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^- \quad K_{s,1} = 10^{14,5}$
- $\text{PbO}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{HPbO}_{2(aq)} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ \quad K_{s,2} = 10^{15,0}$

### Exercice SOLA00.5 : Séparation d'ions par précipitation

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

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

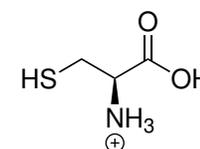
On souhaite précipiter plus de 99 % du cobalt, sans précipiter plus de 1 % de magnésium.

- Calculer la concentration en ions  $\text{Co}^{2+}$  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.
- 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.
- 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 :  $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}) = 11,2$  ;  $\text{p}K_s(\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}) = 14,8$

### Exercice SOLA00.6 : Propriétés acido-basiques d'un acide aminé

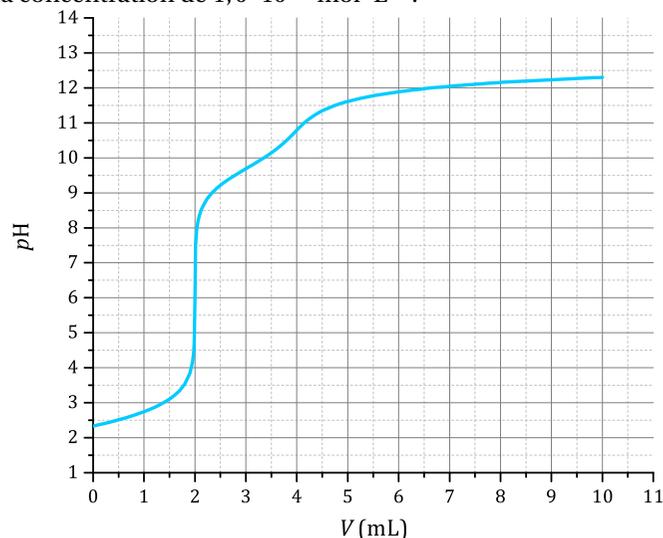
Un complexe est une association entre un centre métallique (cation) et des centres basiques au sens de LEWIS formant un édifice chargé, ou neutre. Le cation Pt (II) peut former un complexe avec, entre autres, la L-cystéine.



La L-cystéine est un acide aminé naturel représenté ci-contre sous forme protonée (appelé L-cystéinium). Les valeurs des  $\text{p}K_a$  mesurées pour la L-cystéine en solution aqueuse sont respectivement 1,9, 9,1 et 10,3.

- Donner le couple acido-basique auquel correspond la plus petite valeur de  $\text{p}K_a$  pour la L-cystéine.
- Confronter la valeur du premier  $\text{p}K_a$  à celle habituellement mesurée pour ce type de couple et commenter.
- Donner la structure de l'espèce de la L-cystéine prédominante à  $\text{pH} = 4$ .

4. La figure suivante représente le suivi par pH-métrie du titrage de 20,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



Écrire la réaction de dosage pour  $0 < V < 2 \text{ mL}$ . Déterminer la concentration en ion L-cystéinium en justifiant.

Données : Le  $pK_a$  du couple acide acétique / ion acétate vaut 4,8.

### Exercice SOLA00.7 : Stabilité des ions cobalt en solution aqueuse

Si du cobalt solide est ajouté dans une solution aqueuse acide ( $\text{pH} = 0$ ), on observe au bout d'un certain temps la formation d'ions cobalt (II). De même, si on dissout du nitrate de cobalt (III) en milieu aqueux acide aéré, on observe au bout d'un certain temps la formation d'ions cobalt (II). L'objectif de cet exercice est d'essayer d'expliquer ces observations. On considère dans tout l'exercice que la température est de 298 K.

- Donner l'expression de potentiel de NERNST pour le couple  $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2(\text{g})$  dans les conditions de pression standard et avec  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ .
  - Par des considérations thermodynamiques, justifier que le cobalt n'est pas stable en milieu acide.
- Calculer le potentiel rédox du couple  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$  pour une pression partielle en dioxygène de 0,2 bar et dans les conditions standards de température.
  - Donner une explication sur les observations faites par rapport à la stabilité de la solution de nitrate de cobalt (III) en milieu aéré acide.

- Déterminer et donner dans chacun des cas le diagramme de prédominance ou d'existence. On justifiera l'emploi des termes prédominance ou existence à chaque fois.
- Les observations sont faites en ajoutant les termes « *au bout d'un certain temps* ». Expliquer l'emploi de ces mots alors que les deux réactions étudiées sont très favorables thermodynamiquement.

Données à 298 K :

couple	$\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Co}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2(\text{g})$
$E / \text{V}$	1,83	-0,28	1,23	0

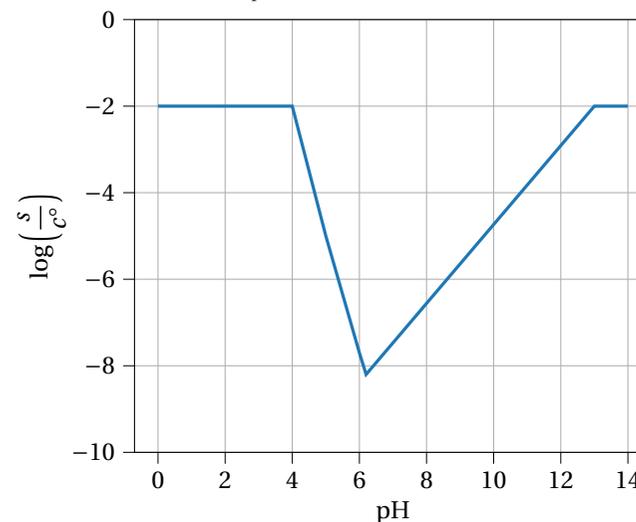
## Approfondir

### Exercice SOLA00.8 : Le chrome en solution aqueuse (écrits Centrale TSI)

En solution aqueuse, le cation  $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$  (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  et une espèce ionique (appelée complexe)  $\text{Cr}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ . En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^{-}]$$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée ci-dessous, pour une concentration totale  $c_0$  en chrome (III) (c'est-à-dire les ions  $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$  et le complexe  $\text{Cr}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ ) en solution.



1. Expliquer pourquoi on peut dire que  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  est une espèce amphotère. Justifier.
2. Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ ,  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$  et de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ . S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence?
3. Déterminer la valeur de  $c_0$ .
4. Définir le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ , puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

*Données :*

- Produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  :  $K_S = 10^{-31}$
- Masses molaires :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice SOLA00.9 : Diagramme de distribution

À l'aide de Python, tracer le diagramme de distribution du couple  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ , dont le  $\text{p}K_a$  vaut 9,2 à 25 °C.