Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 3

Rappels sur les réactions acide-base et de précipitation – TD

Exercice 1 : Expression du pH en fonction de la force des acides et des bases

1. Rappeler la définition d'un acide fort, puis montrer que le pH d'une solution de monoacide fort de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = -\log C.$$

2. Rappeler la définition d'une base forte, puis montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = pK_{\mathrm{e}} + \log C.$$

3. Rappeler la définition d'un acide faible, puis montrer que le pH d'une solution de monoacide très faible de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = \frac{pK_{\mathrm{a}} - \log C}{2}.$$

4. Rappeler la définition d'une base faible, puis montrer que le pH d'une solution de monobase très faible de concentration C peut s'exprimer :

$$pH = \frac{pK_{\mathrm{e}} + pK_{\mathrm{a}} + \log C}{2}.$$

Exercice 2 : Coexistence de deux espèces

On introduit $n = 1{,}0.10^{-3}\,\mathrm{mol}$ de sulfure d'ammonium $(NH_4)_2\,S$ dans $V = 100\,\mathrm{mL}$ d'eau, qui se dissocie instantanément en ions $(2\,NH_4^+, S^{2-})$.

On donne :

- $pK_{\mathrm{a}1} = 9{,}2$ pour le couple NH_4^+/NH_3 ;
- $pK_{\mathrm{a}2} = 13{,}0$ pour le couple HS^-/S^{2-}.

1. Les ions $NH^+_{4(\mathrm{aq})}$ et $S^{2-}_{(\mathrm{aq})}$ peuvent-ils coexister en solution ?

2. Déterminer la composition de la solution obtenue à l'équilibre.

Exercice 3 : Précipitations compétitives

On considère une solution contenant des ions $Cl^-_{(\mathrm{aq})}$ et $I^-_{(\mathrm{aq})}$ à la même concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, dans laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$. Deux précipités peuvent apparaitre :

- $AgCl_{(\mathrm{s})}$ pour lequel $K_{\mathrm{s}1} = 1{,}6.10^{-10}$;
- $AgI_{(\mathrm{s})}$ pour lequel $K_{\mathrm{s}2} = 7{,}9.10^{-17}$.

Il y a une compétition entre les deux précipitations :

- elles sont dites successives si la deuxième précipitation commence lorsque la concentration restante du premier anion est inférieure 1% de sa valeur initiale ;
- elles sont dites simultanées sinon.

1. Déterminer la concentration en ions $Ag^+_{(\mathrm{aq})}$ à partir de laquelle chaque précipité se forme, en négligeant la variations du volume de la solution due à l'ajout.

2. En déduire le précipité qui apparait le premier dans le bécher.

3. Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Exercice 4 : Comparaison de deux couples acido-basiques

On s'intéresse à deux couples :

- le couple acide nitreux $HNO_{2(aq)}$ / ion nitrite $NO_{2(aq)}^-$ de constante d'acidité $pK_{a1} = 3{,}3$;
- le couple ion dichromate $Cr_2O_{7(aq)}^{2-}$ / ion chromate $CrO_{4(aq)}^{2-}$ qui se comporte comme un couple acido-basique de constante d'acidité $pK_{a2} = 7{,}2$ avec l'équation :

$$\frac{1}{2}\left(Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)}\right) = CrO_{4(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+.$$

1. Donner l'expression de la constante d'acidité pour chaque couple en fonction des concentrations des espèces chimiques.

2. Tracer le diagramme de prédominance du couple HNO_2/NO_2^- en fonction du pH.

3. Écrire la réaction acido-basique favorisée thermodynamiquement entre les deux couples, et déterminer sa constante d'équilibre.

4. Déterminer l'état final du système si on mélange :

- 10 mL d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ à $0{,}30\,mol\cdot L^{-1}$;
- 10 mL d'une solution de HNO_2 à $0{,}30\,mol\cdot L^{-1}$;
- 10 mL d'une solution de $NaNO_2$ à $0{,}30\,mol\cdot L^{-1}$.

Exercice 5 : Solubilité de l'hydroxyde de magnésium

La solubilité de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$ dans l'eau pure à 25°C est $s = 1{,}21.10^{-4}\,mol\cdot L^{-1}$.

On donne :

- le produit ionique de l'eau à 25°C : $pK_e = 14{,}0$;
- les masses molaires : $M_H = 1\,g\cdot mol^{-1}$, $M_N = 14\,g\cdot mol^{-1}$, $M_O = 16\,g\cdot mol^{-1}$ et $M_{Mg} = 24\,g\cdot mol^{-1}$.

1. Calculer le pK_s de l'hydroxyde de magnésium.

2. Calculer le pH d'apparition de $Mg(OH)_{2(s)}$ dans une solution de volume $V = 100$ mL contenant une masse $m = 10$ mg de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$.

On introduit une masse $m = 10$ mg de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_{2(s)}$ dans une solution d'ammoniaque $NH_{3(aq)}$ de volume $V = 100$ mL à la concentration $C = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$. Le couple acido-basique NH_4^+/NH_3 est caractérisé par la constante $pK_a = 9{,}25$.

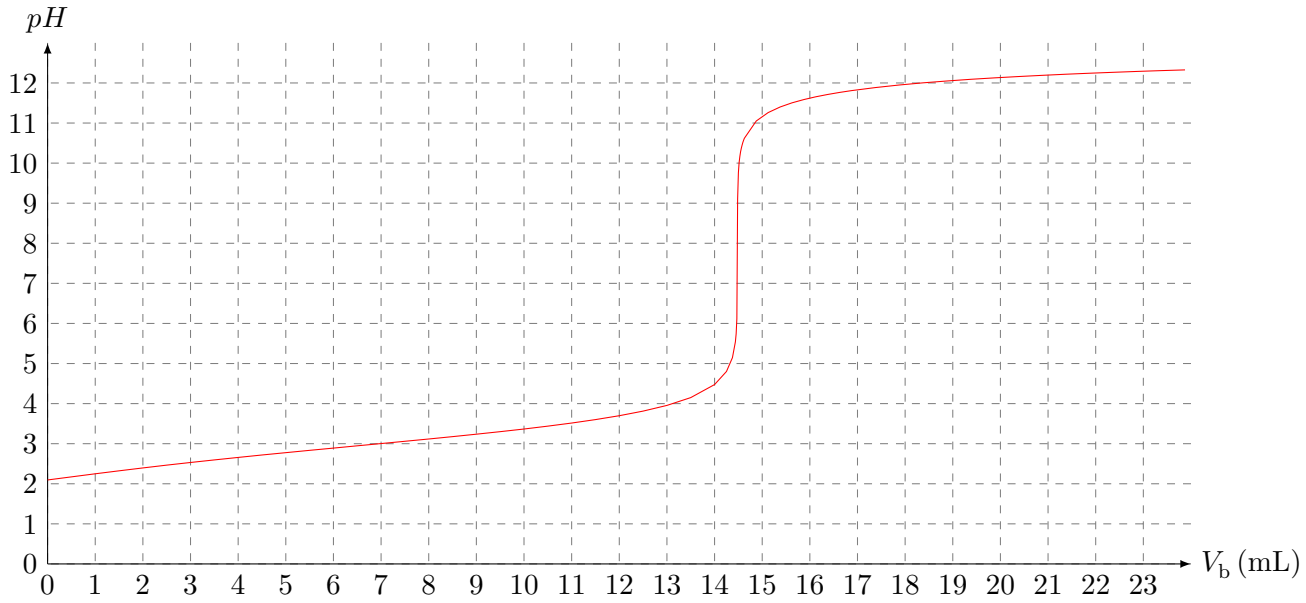
3. Le précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$ apparait-il dans la solution ?

4. Qu'observe-t-on si on ajoute ensuite progressivement du chlorure d'ammonium $NH_4Cl_{(s)}$ dans la solution ?

Exercice 6 : Dosage de l'acide salicylique

L'acide salicylique, noté schématique AH, est un acide naturellement synthétisé par certains végétaux, et notamment le saule. Il est utilisé comme conservateur alimentaire et antiseptique, mais il permet également de synthétiser de l'aspirine, ou acide acétylsalicylique.

On souhaite vérifier la composition d'une solution pharmaceutique dont l'étiquette indique une concentration massique de $10\,g\cdot L^{-1}$ en acide salicylique. Pour cela, on prélève un volume $V_a = 20$ mL de la solution pharmaceutique que l'on dose par de la soude à la concentration $C_b = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$. On représente ci-dessous l'évolution du pH en fonction du volume V_b de soude versé.



On donne la masse molaire de l'acide salicylique : $M_a = 138\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. À partir de la courbe de dosage, déterminer la concentration molaire en acide salicylique de la solution pharmaceutique.

2. En déduire la concentration massique en acide salicylique de la solution, puis la comparer à la valeur indiquée sur l'étiquette.

3. Déterminer graphiquement le pK_a du couple associé à l'acide salicylique.

4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de dosage, puis vérifier que celle-ci est bien totale.