

## Exercices

### SOLUTIONS AQUEUSES

#### Exercice SOLAQ 1 – 1

Soit la réaction :  $CH_3COOH + HCOO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCOOH$   
de constante  $K^0 = 10^{-1}$ . Prévoir le sens d'évolution vers l'état d'équilibre si l'on part des concentrations suivantes exprimées en mol.L<sup>-1</sup> :

cas	$[CH_3COOH]_0$	$[HCOO^-]_0$	$[CH_3COO^-]_0$	$[HCOOH]_0$
1	0,10	0,10	0,10	–
2	0,10	–	0,10	0,10
3	0,10	0,10	0,10	0,10
4	0,10	0,010	0,010	0,010

#### Exercice SOLAQ 1 – 2

On dose  $V_b = 20,0 \text{ cm}^3$  de solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3$  par de l'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- L'équivalence a lieu pour un volume d'acide versé  $V_a = V_e = 19,0 \text{ cm}^3$ . Sachant que la solution d'ammoniac est une base faible de  $pK_a = 9,2$ , calculer la concentration initiale de la solution de base.
- Trouver l'équation des courbes de dosage  $pH = f(V_a)$  pour  $V_a < V_e$  et  $V_a > V_e$ .
- Quel est le pH de la solution pour  $V_a = \frac{V_e}{2}$ ? Quel type de solution obtient-on dans le bécher à cet instant? Quel sont les propriétés d'une telle solution?
- Quel est le pH de la solution au début de l'expérience lorsque  $V_a = 0$ ?<sup>1</sup>

#### Exercice SOLAQ 2 – 1

Soit un système obtenu en mélangeant  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentration  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V_2 = 15,0 \text{ mL}$

d'éthanoate de sodium  $Na^+ + CH_3COO^-$  de concentration  $c_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V_3 = 15,0 \text{ mL}$  de chlorure d'ammonium  $NH_4^+ + Cl^-$  de concentration  $c_3 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_4 = 10,0 \text{ mL}$  d'ammoniac  $NH_3$  de concentration  $c_4 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui peut se produire dans le sens de la règle du gamma et donner sa constante d'équilibre.
- Calculer le quotient de la réaction  $Q$  à l'état initial et prévoir le sens d'évolution.
- Quel volume  $V_5$  supplémentaire de  $CH_3COOH$  de concentration  $c_1$  faudrait-il ajouter pour inverser le sens d'évolution?<sup>2</sup>

Données :  $pK_{a1}(CH_3COOH) = 4,8$  ;  $pK_{a2}(NH_4^+) = 9,2$

#### Exercice SOLAQ 2 – 2

- On verse  $n = 0,02 \text{ mol}$  d'acide nitrique, acide fort de formule  $HNO_3$ , dans  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau. Calculer le pH.
- On verse  $m = 50 \text{ mg}$  d'hydroxyde de sodium de masse molaire  $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$  dans  $V = 0,200 \text{ L}$  d'eau. Calculer le pH.
- On ajoute  $1 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique  $HCl$  de concentration  $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $V = 1 \text{ L}$  d'eau. Calculer le pH.<sup>3</sup>

#### Exercice SOLAQ 2 – 3

- On considère des solutions d'acide fluorhydrique  $HF$  ( $pK_a = 3,2$ ) de concentration  $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer leur pH.
- On considère des solutions aqueuse d'ammoniac ( $pK_b = 4,8$ ) de concentration  $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer leur pH.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Exercice SOLAQ 1 – 2 : **1.**  $c = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; **4.** pH = 11

<sup>2</sup>Exercice SOLAQ 2 – 1 : **3.**  $V_5 = 1,95 \text{ mL}$

<sup>3</sup>Exercice SOLAQ 2 – 2 : **1.** pH = 0,7 ; **2.** pH = 11,8 ; **3.** pH = 6,8

<sup>4</sup>Exercice SOLAQ 2 – 3 : **1.** Pour  $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 1,95 et pour  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  pH = 4,7 ; **2.** Pour  $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 11,2 et pour  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  pH = 9

<sup>5</sup>Exercice SOLAQ 2 – 4 : **1.** pH = 5,1 ; **2.** pH = 6,2 ; **3.** pH = 6,5

**Exercice SOLAQ 2 – 4**

1. Calculer le pH d'une solution aqueuse de  $NH_4Cl$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On donne  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ .<sup>5</sup>
2. Calculer le pH d'une solution aqueuse de  $NH_4F$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On donne  $pK_a(HF/F^-) = 3,2$ .
3. On dissout  $m = 5,2 \text{ g}$  de méthanoate d'ammonium ( $NH_4HCO_2$ ) de masse molaire  $M = 63 \text{ g.mol}^{-1}$  dans  $V = 150 \text{ mL}$  d'eau. Calculer le pH de la solution. On donne  $pK_{a1}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$  et  $pK_{a2}(HCOOH/HCOO^-) = 3,8$ .

**Exercice SOLAQ 3 – 1**

1. L'ion  $Cu^{2+}$  donne quatre complexes avec  $NH_3$  et l'on donne  $\log \beta_1 = 4,13$ ;  $\log \beta_2 = 7,61$ ;  $\log \beta_3 = 10,48$ ;  $\log \beta_4 = 12,59$ . Tracer le diagramme de prédominance.
2. Dans une solution de  $Cu^{2+}$  on impose une concentration de  $NH_3$  libre égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Sous quelle forme majoritaire se trouve le cuivre ?

**Exercice SOLAQ 3 – 2**

A  $V = 100 \text{ mL}$  de  $Cu(NO_3)_2$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute  $4 \text{ mL}$  de solution d'ammoniac  $NH_3$  de concentration  $c' = 10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Interpréter le changement de couleur de la solution et calculer l'état final. A la solution ainsi obtenue, on ajoute  $V'' = 10 \text{ mL}$  de  $Na_3HY$  de concentration  $c'' = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On observe un nouveau changement de couleur. Que s'est-il passé? Calculer l'état final. On donne pour  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$   $\log \beta_4 = 12,6$  et pour  $[CuY]^{2-}$   $\log \beta = 19$ .

**Exercice SOLAQ 3 – 3**

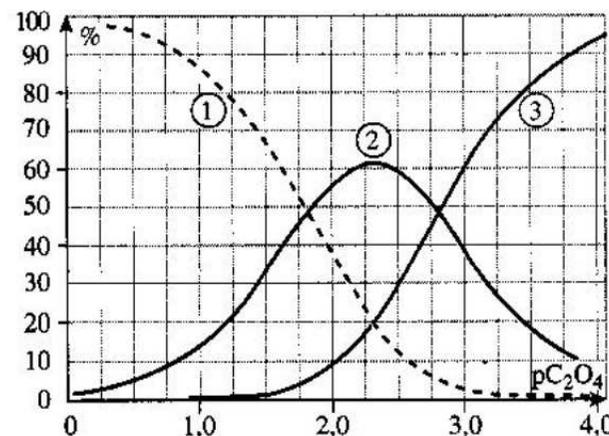
L'ion magnésium  $Mg^{2+}$  donne avec l'ion oxymate qu'on notera  $Ox^-$ , un complexe  $[MgOx]^+$  de  $pK_d = 4,7$  et avec l'ion éthylène diaminetétraacétate (EDTA), qu'on notera  $Y^{4-}$ , un complexe  $[MgY]^{2-}$  de  $pK_d = 8,7$ . A  $V = 10,0 \text{ mL}$  de solution contenant le complexe avec l'oximate à la concentration  $c = [MgOx]^+ = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute  $V' = 10,0 \text{ mL}$  de

solution d'EDTA de concentration  $[Y^{4-}] = c$ . Déterminer la composition de la solution.<sup>6</sup>

**Exercice SOLAQ 3 – 4**

La figure ci-contre représente la simulation de l'ajout d'une solution d'oxalate de sodium de concentration  $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  à un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de cadmium de concentration  $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les courbes représentent l'évolution du pourcentage des espèces  $Cd^{2+}$ ,  $[CdC_2O_4]$  et  $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$  lors de cet ajout en fonction de  $pC_2O_4 = -\log [C_2O_4^{2-}]$ .

1. Identifier les 3 courbes
2. En déduire par le calcul  $K_{f1}$  et  $K_{f2}$ .<sup>7</sup>

**Exercice SOLAQ 4 – 1**

Calculer l'état final dans les deux cas suivants (on calculera la quantité de précipité). A  $V = 100 \text{ mL}$  de  $Ca(NO_3)_2$  de concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute :

1.  $1 \text{ mL}$  de  $Na_2SO_4$  à  $c' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
2.  $2 \text{ mL}$  de  $Na_2SO_4$  à  $c'' = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour  $CaSO_4$ , on donne  $pK_s = 4,6$ .<sup>8</sup>

<sup>6</sup>Exercice SOLAQ 3 – 3 :  $[Mg^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

<sup>7</sup>Exercice SOLAQ 3 – 4 : 2.  $K_{f1} = 6,3 \cdot 10^2$  et  $K_{f2} = 63$

<sup>8</sup>Exercice SOLAQ 4 – 1 : 2.  $n_{précip} = 10^{-3} \text{ mol}$

**Exercice SOLAQ 4 – 2**

1. A 10 mL d'une solution aqueuse saturée de  $AgCl$  ( $pK_s = 9,75$ ), on ajoute  $n = 1$  mmol de  $NaCl$ . Que devient la solubilité ?
2. Dans  $V = 1$  L d'eau, on introduit  $n = 10$  mmol de  $Ag_2SO_4$  solide ( $pK_s = 4,8$ ). Que se passe-t-il ? Quelle quantité de  $Na_2SO_4$  faut-il ajouter pour que la solution soit saturée ?<sup>9</sup>

**Exercice SOLAQ 4 – 3**

1. Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute une solution contenant des ions iodure à un précipité de chlorure d'argent. Que peut-on en conclure sur la solubilité de  $AgCl$  et  $AgI$  ? Était-ce prévisible au vu de leur  $K_s$  ?
2. Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute une solution contenant des ions chlorure à un précipité de chromate d'argent. Que peut-on en conclure sur la solubilité de  $AgCl$  et  $Ag_2CrO_4$  ? Était-ce prévisible au vu de leur  $K_s$  ?
3. Retrouver ces résultats en calculant les solubilités de  $AgCl$ ,  $AgI$  et  $Ag_2CrO_4$ .<sup>10</sup> Données :  $pK_s(AgCl) = 9,7$  ;  $pK_s(AgI) = 16,2$  ;  $pK_s(Ag_2CrO_4) = 11,8$

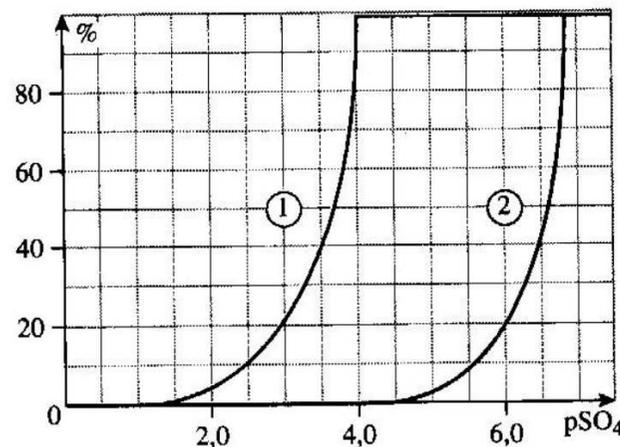
**Exercice SOLAQ 4 – 4**

Soit un excès de  $AgCl$  ( $pK_s = 10$ ) dans  $V = 100$  mL d'eau. Calculer la solubilité lorsqu'on ajoute  $n = 1$  mmol de  $NH_3$  ( $\log\beta_2 = 7,2$  pour  $[Ag(NH_3)_2]^+$ )<sup>11</sup>

**Exercice SOLAQ 4 – 5**

La figure ci-contre présente le diagramme de distribution obtenu lors de l'ajout d'une solution de sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  de concentration  $c = 1,0$  mol.L<sup>-1</sup> à  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution de chlorure de calcium  $CaCl_2$  de concentration  $c_0 = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup> et de nitrate de plomb

de concentration  $c_0$ . Les courbes représentent l'évolution du pourcentage d'ions  $Ca^{2+}$  par rapport à l'ensemble des espèces contenant du calcium et du pourcentage d'ions  $Pb^{2+}$  lors de cet ajout en fonction de  $pSO_4 = -\log[SO_4^{2-}]$ . On négligera la dilution. Sachant que  $PbSO_4$  est moins soluble que  $CaSO_4$ , identifier les courbes et en déduire les  $K_s$  de ces précipité

**Exercice SOLAQ 4 – 6**

Soit une solution de nitrate d'aluminium de concentration  $c = 0,010$  mol.L<sup>-1</sup>. On lui ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium  $NaOH$ , ce qui permet de négliger la dilution.

1. Sachant que les ions  $Al^{3+}$  et  $OH^-$  donnent un précipité de  $Al(OH)_3$  de  $pK_s = 32$  et forment un complexe  $[Al(OH)_4]^-$  de constante de dissociation globale  $pK_d = \log\beta_4 = 34$ , déterminer les valeurs de  $pH_1$ ,  $pH$  lors de l'apparition de  $Al(OH)_3$ , et de  $pH_2$ ,  $pH$  à la disparition de  $Al(OH)_3$ .
2. Calculer la solubilité de  $Al(OH)_3$  en fonction du  $pH$  pour  $pH_1 < pH < pH_2$ .<sup>13</sup>

<sup>9</sup>Exercice SOLAQ 4 – 2 : 2.  $n = 0,03$  mol

<sup>10</sup>Exercice SOLAQ 4 – 3 : 3.  $s(AgCl) = 1,4 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $s(AgI) = 7,9 \cdot 10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $s(Ag_2CrO_4) = 7,3 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>

<sup>11</sup>Exercice SOLAQ 4 – 4 :  $s = 3,7 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

<sup>12</sup>Exercice SOLAQ 4 – 5  $pK_s(PbSO_4) = 7,8$  et  $pK_s(CaSO_4) = 5,0$

<sup>13</sup>Exercice SOLAQ 4 – 6 : 1.  $pH_1 = 4$  ;  $pH_2 = 10$

**Exercice SOLAQ 5 – 1**

1. On traite du cuivre par de l'acide nitrique  $HNO_3$ . Que se passe-t-il?  $E^o(H^+/H_2) = 0$ ;  $E^o(NO_3^-/NO) = 0,96 V$ ;  $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$ .
2. Même question avec le zinc  $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$ .
3. Quelle est l'action de l'acide chlorhydrique  $HCl$  sur ces métaux?

**Exercice SOLAQ 5 – 2**

A une solution de chlorure de cadmium de concentration  $c = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.<sup>14</sup> On donne :  $E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 V$ ;  $E^o(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 V$
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

**Exercice SOLAQ 5 – 3**

On considère la pile schématisée par :  $(1)Pt | Hg^{2+}, Hg_2^{2+} || Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt(2)$  avec  $[Hg^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[Hg_2^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[Sn^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Sn^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  Les solutions des deux compartiments ont le même volume  $V = 50,0 \text{ mL}$ .

1. Ecrire la formule de Nernst et déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes. En déduire la polarité de la pile.  $E^o(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91 V$ ;  $E^o(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 V$ .
2. Indiquer l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.<sup>15</sup>

**Exercice SOLAQ 5 – 4**

Soit la pile  $(1)Ag | Ag^+ + NO_3^- + K^+ + CN^- || Ag^+ + NO_3^- | Ag(2)$

Dans le compartiment (1), les concentrations apportées sont :

$[Ag^+]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[CN^-]_0 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$   
et dans le (2) :  $[Ag^+]_0 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Dans le compartiment (1) se forme le complexe  $[Ag(CN)_2]^-$ . Définir ses différentes constantes de formation.
2. Ecrire la formule de Nernst pour les deux demi-piles constituant la pile. Montrer que la connaissance de la f.e.m. de la pile permet d'en déduire la constante globale de formation du complexe  $[Ag(CN)_2]^-$ .
3. Application numérique : la f.e.m. vaut  $1,08 V$ . Calculer la constante globale de formation du complexe  $[Ag(CN)_2]^-$ .<sup>16</sup>

**Exercice SOLAQ 5 – 5**

On étudie le dosage d'un volume  $V_0 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de concentration  $c_0 = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de permanganate de potassium  $KMnO_4$  à  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . La pression de l'air est égale à  $1,0 \text{ bar}$  et le  $pH$  est maintenu égal à  $0$ . Soit  $E$ , le potentiel, par rapport à une électrode standard à hydrogène, d'une électrode de platine platiné plongeant dans la solution lors du dosage.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage? Est-elle quantitative?
2. Déterminer le volume  $V = V_{\text{éq}}$  de solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence.
3. Etablir les relations  $E = f(V)$  : pour  $0 < V < V_{\text{éq}}$  et pour  $V > V_{\text{éq}}$ .
4. Calculer  $E$  pour  $V = V_{\text{éq}}$ . Tracer l'allure de  $E = f(V)$ .

Données :

$E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V$ ;  $E^o(O_{2(g)}/H_2O_2) = 0,68 V$ . L'air est constitué, en volume, de  $4/5$  de diazote et  $1/5$  de dioxygène.<sup>17</sup>

<sup>14</sup>Exercice SOLAQ 5 – 2 : 1.  $K^0 = 21,5$

<sup>15</sup>Exercice SOLAQ 5 – 3 : 3.  $Q = 4,8 \cdot 10^3 C$

<sup>16</sup>Exercice SOLAQ 5 – 4 : 4.  $\beta = 9,8 \cdot 10^{19}$

<sup>17</sup>Exercice SOLAQ 5 – 5 : 1.  $\log K = 138$ ; 4.  $E = 1,28 V$