

Exercice 1 (Centrale)

Q1. Pour la solution de soude considérée, l'espèce basique introduite est HO^- . Cette solution est donc caractérisée par la réaction : $\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^-$, $K^\circ = 1$.

Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière donc $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{introduite}} = C$

D'autre part à l'équilibre, l'application de la loi d'action des masses dans le cadre des solutions aqueuses infiniment diluées s'écrit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}} / C^{\circ 2} = K_e$ et $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)$

$$\text{Soit } \text{pH} = \text{p}K_e + \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right) = 14 + \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right)$$

$$\text{A.N. } n(\text{HO}^-)_{\text{introduit}} = n(\text{NaOH}) = 0,20\text{m} / M_{\text{NaOH}} = 0,20\text{d}\mu_{\text{eau}} V / M_{\text{NaOH}}$$

$$n(\text{HO}^-) = 6,1 \text{ d'où } C = 6,1 \text{ et } \text{pH} = 14,8 \text{ } > 14 ! : \text{ce calcul ne peut pas être validé}$$

Explication : On ne se trouve pas dans le cadre des solutions infiniment diluées ; l'activité ne peut pas être assimilée à la concentration : les deux premières relations ne sont pas correctes

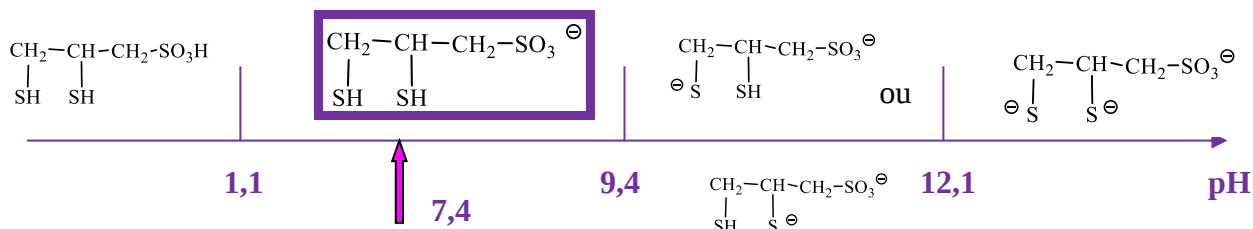
La mesure du pH peut être envisagée à condition de disposer d'une électrode de verre dont le domaine d'activité s'étend jusqu'à $\text{pH} = 14$.

Exercice 2 (concours Agro , BCPST , 2015)

Q2. 3 $\text{p}K_a$ sont donnés 3 sites acides, -SH à comparer à -OH : noter que les thiols sont des acides plus forts que les alcools en solution aqueuse



$\text{p}K_a = 1,1$ associé à l'acide sulfonique, les deux autres aux thiols



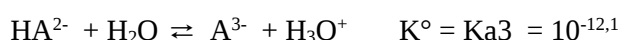
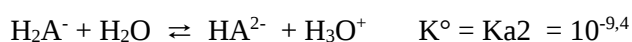
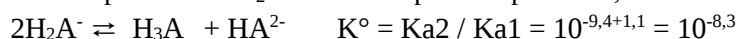
Quelle est la forme prédominante dans le plasma sanguin dont le pH est tamponné à 7,4 ? (l'encadrer ci-dessus)
Il s'agit de l'anion du DMPS

Q3.

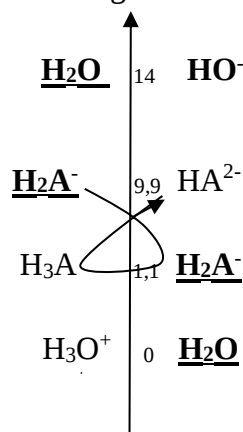
On note $(\text{H}_2\text{A}^-, \text{Na}^+)$ le DMPS. Le système d'étude est la solution aqueuse obtenue à partir de l'ampoule.

Espèces introduites : H_2A^-

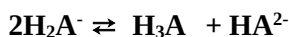
Réactions possibles : H_2A^- est une espèce amphotère, les réactions possibles sont alors



Hypothèse : on néglige les 3 dernières par rapport à la première, réaction dont la constante d'équilibre est la plus élevée, on la qualifie de réaction prépondérante, ce que l'on retrouve avec « l'axe des $\text{p}K_a$ »



Alors on est ramené à un système à une réaction :



C_0

$$C_0 - 2x \quad x \quad x \quad \text{et } K^\circ = x^2 / (C_0 - 2x)^2 \quad \text{d'où} \quad x = \frac{C_0 \sqrt{K^\circ}}{1 + 2\sqrt{K^\circ}}$$

A.N : DMPS : $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S}_3\text{Na}$ $M = 210 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 250/210 = 1,2 \text{ mmol}$ et $C_0 = 0,24 \text{ mol L}^{-1}$
 $x = 1,7 \cdot 10^{-5}$

$$\text{et } \text{pH} = \text{pKa}1 + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}\right) = \text{pKa}1 + \log\left(\frac{C_0 - 2x}{x}\right) = 5,25$$

$$\text{ou } \text{pH} = \text{pKa}2 + \log\left(\frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}\right) = \text{pKa}2 + \log\left(\frac{x}{C_0 - 2x}\right) = 5,25$$

.....

Ou plus simplement : à partir de la seule réaction considérée $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{HA}^{2-}]$ d'où

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{A}][\text{H}_2\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}1 + \text{pKa}2)}$$

On retrouve $\text{pH} = 0,5 * (1,1 + 9,4) = 5,25$

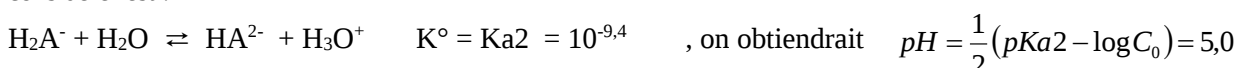
$$\boxed{\text{pH} \approx 5,3}$$

Remarques

①Programme : Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant bien qu'elles constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiants étant amenés à déterminer l'état final d'un système en transformation chimique modélisée **par une seule réaction chimique**. On montrera qu'il est ainsi possible d'analyser et de simplifier une situation complexe pour qu'on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu

②.Ce calcul de pH n'est pas rigoureusement correct, il faudrait tenir compte aussi de la 2^{ème} réaction compte tenu du faible écart entre les valeurs des deux constantes ; les calculs un peu plus complexes conduisent alors à $\text{pH} = 5,0$. On notera que la valeur issue du calcul simple constitue une bonne approximation de la valeur réelle !

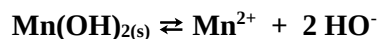
③. Si on traitait H_2A^- comme un acide faible et non comme une espèce amphotère (ce qui serait une erreur), la seule réaction à considérer est :



Bien que cette valeur soit plus proche de la valeur réelle, la méthode de calcul n'est pas correcte et donc ce serait une « mauvaise réponse ».

Exercice 3 (Centrale PSI 2025)

Q4. Le système chimique considéré est constitué d'une solution saturée de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ qui peut être associée à la réaction d'équation bilan



Cette réaction de dissolution est précisément celle à partir de laquelle le produit de solubilité est défini :

$K_s = K^\circ$; à l'équilibre , on a donc $K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$.

D'autre part , l'indication fournie ($\text{pH} = 9,9$) se traduit par $[\text{HO}^-] = 10^{-4,1}$

Hypothèse : on considère que les ions HO^- sont apportés essentiellement par cette réaction .

Autre formulation : on néglige les ions HO^- apportés par l'autoprotolyse de l'eau , autre réaction observée pour le système .

Alors , d'après la stoechiométrie de la réaction $[\text{HO}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}]$ soit $K_s = \frac{[\text{HO}^-]^3}{2}$ et $\text{pK}_s = \log 2 - 3\log[\text{HO}^-]$

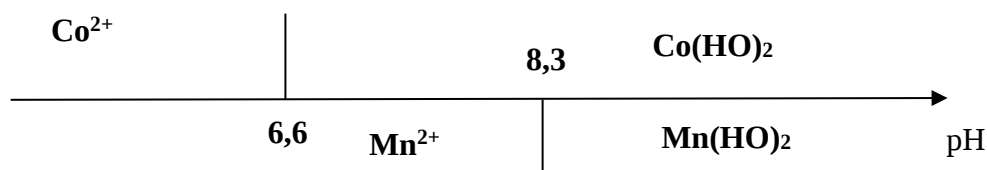
A.N $\text{pK}_s = 12,6$

Q5. La précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ est thermodynamiquement favorisée si la réaction précédemment écrite est déplacée vers la gauche , ce qui suppose la condition $Q_r > K^\circ$ soit $[\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 > K_s$

Or $\text{pH} = 14 + \log([\text{HO}^-])$

Le pH de début de précipitation s'exprime alors selon $\text{pH}_d = 14 + \log\left(\sqrt{\frac{K_s}{C_0}}\right)$

On en déduit le diagramme suivant



Q6. D'après le diagramme précédent , ce sont les ions Co^{2+} qui précipitent en premier .

Le précipité $\text{Co}(\text{OH})_2$ étant présent , on peut écrire $[\text{Co}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = K_s$

La condition « 99% des ions précipités » se traduit par $[\text{Co}^{2+}] = C_0 / 100$

On en déduit $[\text{HO}^-] = 3,81 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ et $\text{pH} = 7,6$

Conclusion : la précipitation sélective est possible pour $7,6 < \text{pH} < 8,3$

Méthode de séparation : A la solution contenant les ions Co^{2+} et Mn^{2+} , on ajoute une solution basique progressivement pour atteindre $\text{pH} = 7,6$ mais sans dépasser $\text{pH} = 8,3$.

On filtre pour isoler $\text{Co}(\text{OH})_2$ solide et dans le filtrat on aura les ions Mn^{2+} .

D'après les données $\text{pK}_s (\text{Ni}(\text{OH})_2) = \text{pK}_s (\text{Co}(\text{OH})_2)$, par conséquent **si la solution contient les deux ions Ni^{2+} et Co^{2+} en même concentrations** , ils auront le même pH de précipitation et donc ils ne seront pas séparables.