

# Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-05-09

## Question de cours :

Les réactions de précipitation et dissolution : approche expérimentale ; définition du produit de solubilité d'un sel ; critère d'apparition d'un précipité ; définition de la solubilité d'un sel et d'un gaz dans l'eau pure et calcul pour un sel. Influence sur la solubilité d'un sel, de la température.

## Exercice 1.A : Instabilité de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée  $H_2O_2$  peut ajouter soit le rôle d'oxydant soit le rôle de réducteur selon les conditions expérimentales. Écrire la demi-équation rédox où  $H_2O_2$  joue le rôle de réducteur et calculer le potentiel rédox correspondant. En déduire que l'eau oxygénée est « instable ». Que se passe-t-il en pratique ? Déterminer  $[H_2O_2]$  dans une solution aqueuse sous la pression  $P_{O_2} = 0.2$  bar.

Données :

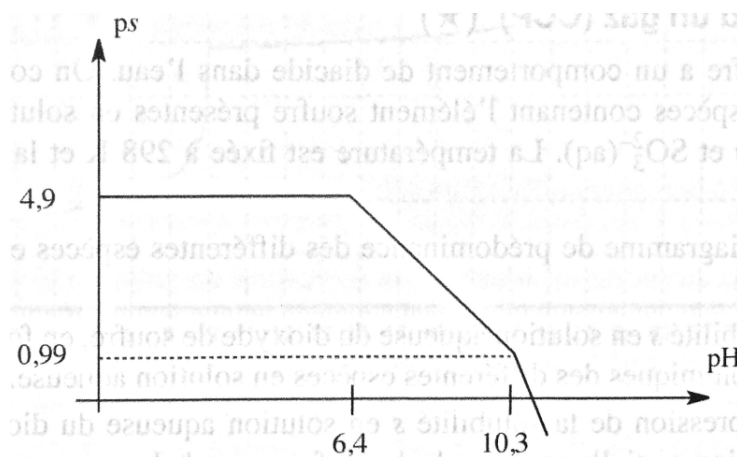
$$E^\circ (H_2O_2/H_2O) = 1.77V/ESH$$

$$E^\circ (O_2/H_2O) = 1.23V/ESH$$

## Exercice 2.A : Solubilité du dioxyde de carbone

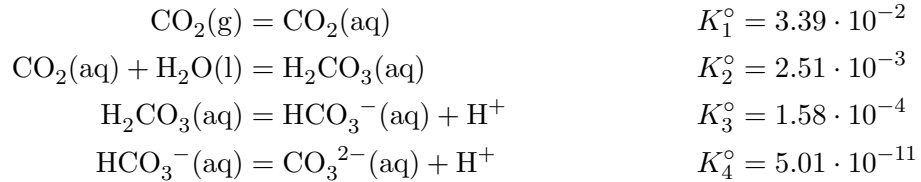
On étudie dans cet exercice la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau, ainsi que l'influence du  $pH$ . Pour résumer l'influence du  $pH$  sur la solubilité  $s$  de  $CO_2(g)$  dans l'eau sous une pression donnée, on peut tracer le diagramme *simplifié* de type  $ps = -\log \frac{s}{c^\circ} = f(pH)$  où  $s$  représente la solubilité du dioxyde de carbone et  $c^\circ$  désigne la concentration de référence ( $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ). On donne l'allure d'un tel diagramme ci-dessous pour  $P_{eq}(CO_2) = 3.8 \cdot 10^{-4}$  bar (pression en dioxyde de carbone dans la phase gaz à l'équilibre, correspondant à la pression en dioxyde de carbone dans l'atmosphère).

- 1 Donner l'expression de la solubilité  $s$  du dioxyde de carbone en phase aqueuse en fonction de la concentration en ion oxonium notée  $h$  et de  $P_{eq}(CO_2)$ .



- 2 Retrouver, à partir de l'expression obtenue, l'équation du segment de droite situé entre  $pH = 7.4$  et  $pH = 9.3$ .
- 3 L'eau minérale gazéifiée Perrier contient du dioxyde de carbone à la teneur de  $7 \text{ g L}^{-1}$ , avec un  $pH$  égal à 5.5. Évaluer la pression à l'intérieur d'une bouteille de cette eau minérale à 298 K, en supposant que la phase gazeuse à l'intérieur de la bouteille est constituée par du dioxyde de carbone pur.
- 4 Évaluer la solubilité du dioxyde de carbone dans la boisson étudiée, à l'équilibre thermodynamique, lorsqu'elle est laissée à l'air libre, en admettant que le  $pH$  ne change pas.

Données à 298 K :  $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}$



# Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-05-09

## Question de cours :

Influence sur la solubilité d'un sel du pH (tracé de la courbe  $\log s = f(pH)$  pour des sels comme  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  ; application à la séparation de sulfures métalliques), de la complexation (tracé des courbes  $\log s = f(pH)$  pour les hydroxydes, par exemple de zinc)

## Exercice 1.B : Électrode au calomel saturé

L'électrode au calomel (le calomel est le précipité  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  de  $pK_s = 17.9$ ) est symbolisée par :  $\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2; \text{K}^+(\text{aq})\text{Cl}^-(\text{aq}) (C)$ . Dans quelle condition s'agit-il d'une électrode de référence ? À 25 °C, le potentiel de l'électrode au calomel saturé vaut  $E_{ECS} = 0.246\text{V/ESH}$ . Calculer  $C$  et préciser sa signification.

Données :

$$E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg(l)}) = 0.80\text{V/ESH} \quad (1)$$

## Exercice 2.B : Solubilité de la sidérite

L'étude de la solubilité de la sidérite  $\text{FeCO}_3(\text{s})$  dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

- 1 Le produit de la sidérite est  $K_s = 10^{-11}$  à 298 K. Que serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basique des ions carbonates ? (Le résultat sera mis sous la forme d'une puissance de dix). En fait, la réaction de l'eau sur les ions carbonates ne peut pas être négligée.
- 2 On cherche maintenant la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate. Écrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en donnant la valeur du  $pH$  de la solution saturée.
- 3 On s'intéresse maintenant à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de  $pH$  fixé par une solution tampon ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.
  - a Établir la relation entre la solubilité  $s$  de la sidérite, la concentration en ions oxonium notée  $h$ , les constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  et le produit de solubilité de la sidérite.
  - b En supposant que  $[A]$  est négligeable devant  $[B]$  si  $[A] < [B]$ , montrer que la courbe  $\log(s) = f(pH)$  peut être assimilée à trois portions de droite. Donner l'équation numérique de chaque segment.

Données à  $T = 298\text{ K}$  :

produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14.0$  ;

$pK_a$  du couple  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  :  $pK_{a1} = 6.4$  ;

$pK_a$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $pK_{a2} = 10.3$  .

# Chimie des solutions

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-05-09

## Question de cours :

Réactions d'oxydo-réduction : notion de couple oxydant/réducteur ; notion de degré d'oxydation et calcul ; potentiel d'oxydo-réduction (formule de Nernst) ; domaines de prédominance des espèces ; l'électrode à hydrogène.

## Exercice 1.C : Action des ions iodures sur des dérivés bromés

Écrire le bilan de l'oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions bromates  $BrO_3^-$ . Préciser les nombres d'oxydations du brome et de l'iode dans les espèces apparaissant dans le bilan précédent. Calculer le potentiel standard du couple  $BrO_3^-/Br^-$ . Calculer la constante de la réaction.

Données :

$$\begin{aligned}E^\circ (HBrO_3/Br_2) &= 1.50V/ESH \\E^\circ (Br_2/Br^-) &= 1.09V/ESH \\E^\circ (I_3^-/I^-) &= 0.54V/ESH \\pK_a (HBrO_3/BrO_3^-) &= 0.6\end{aligned}$$

## Exercice 2C : Titrage d'un mélange de cations

L'ion oxyquinoléate  $C_9H_6NO^-$ , noté  $Oq^-$ , donne avec les ions plomb (II) et magnésium des complexes, de constantes de formation telles que :

$$\begin{aligned}\log \beta ([Pb(Oq)]^+) &= 9,0 \\ \log \beta' ([Mg(Oq)]^+) &= 4,7.\end{aligned}$$

Une solution S contient du nitrate de plomb à  $C_1 = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et du nitrate de magnésium à  $C_2 = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

À  $V_1 = 10.0 \text{ mL}$  de solution S, on ajoute à la burette un volume  $V$  de solution d'oxyquinoléate de sodium,  $NaOq$ , de concentration  $C = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ .

- 1 Tracer les domaines de prédominance de  $Pb^{2+}$ ,  $[Pb(Oq)]^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $[Mg(Oq)]^+$  en fonction de  $pOq = \log[Oq]$ .
- 2 Quelles réactions se produisent quand  $V$  croît ?
- 3 Déterminer les deux volumes équivalents  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ .
- 4 Exprimer  $pOq = f(V)$  pour :
  - a  $0 < V < V_{e1}$  ;
  - b  $V_{e1} < V < V_{e2}$  ;
  - c  $V > V_{e2}$ .
- 5 Déterminer  $pOq$  pour  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ , puis tracer  $pOq = f(V)$ .