

Chimie des solutions

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

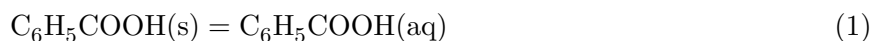
2019-04-17

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 (admis) ; définition de la solubilité d'un sel et d'un gaz dans l'eau pure et calcul pour un sel.

Exercice 1.A : Solubilité de l'acide benzoïque

La réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau s'écrit :

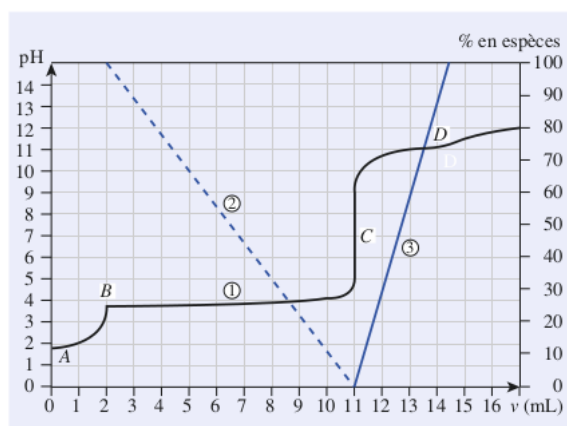


Sa constante d'équilibre thermodynamique est notée $K_s = 10^{-1.5}$ à 298 K.

On donne aussi $pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 5$ et le cologarithme du produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.

- 1 Calculer la solubilité s de l'acide benzoïque en négligeant sa réaction sur l'eau.
- 2 Calculer la solubilité s' de l'acide benzoïque en tenant compte de ses propriétés acido-basiques. Comparer s et s' .
- 3 Déterminer le pH d'une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque à 298 K. Le benzoate de sodium est un sel ionique soluble dans l'eau. On dispose d'un volume $V_0 = 1\text{L}$ d'une solution de ce sel à la concentration $c_0 = 3.52 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- 4 Déterminer le pH de précipitation de l'acide benzoïque lors de l'addition d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique à la solution précédente. L'acide chlorhydrique introduit étant fortement concentré, on pourra négliger la variation du volume dans la solution.
- 5 Quelle est la quantité d'acide benzoïque précipité lorsque le pH de la solution vaut 1.0 ?

Exercice 2.A : Détermination de constantes par pH-métrie



Le document ci-dessus donne les graphes obtenus par simulation du dosage de $V_0 = 10.0$ mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et du chlorure d'aluminium à la concentration C_2 par une solution de soude à 0.100 mol L^{-1} . Les courbes tracées représentent $pH = f(v)$ et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est-à-dire Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

- 1 Identifier chacune des courbes.
- 2 Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation de la réaction prépondérante qui se produit.
- 3 En déduire C_1 et C_2 .
- 4 Déterminer $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$ et $\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-)$ à partir de points, pris l'un sur la portion BC, l'autre sur la portion CD.

Chimie des solutions

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

2019-04-17

Question de cours :

Influence, sur la solubilité d'un sel, de la température, du pH (tracé de la courbe $\log s = f(pH)$ pour des sels comme AgCH_3COO , CaCO_3 ; application à la séparation de sulfures métalliques).

Exercice 1.B : Compétition entre précipitation et complexation

L'ion aluminium (III) donne avec les ions hydroxyde un précipité de $pK_s = 33$ et avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ notés Ox un complexe : l'ion trioxalatoaluminate (III) $[\text{Al}(\text{Ox})_3]^{3-}$ de constante de formation telle que $\log \beta = 13$. Soit une solution à 0.10 mol L^{-1} en ions Al^{3+} .

- 1 Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en l'absence d'ions oxalate.
- 2 Montrer qu'en présence d'ions oxalate à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, il n'y a pas de précipité d'hydroxyde à $pH = 6.3$. Déterminer la valeur minimale du pH pour laquelle le précipité apparaît.
- 3 Indiquer l'intérêt pratique de ces résultats.

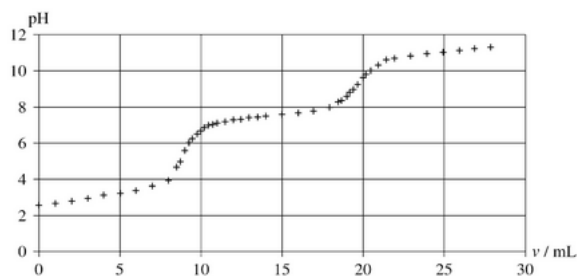
Données :

- $pK_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4) = 1.25$;
- $pK_a(\text{HC}_2\text{O}_4/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4.3$.

Exercice 2.B : Titrage de cations métalliques

On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposé sur une rondelle en acier (alliage fer-carbone). La surface métallique $s = 9.6 \pm 0.4 \text{ cm}^2$ de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique (H^+ ; NO_3^-) concentré pour dissoudre tout le zinc (et une partie du fer interne) en ions solubles Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le titrage pH-métrique des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , suivi du titrage redox des ions Fe^{2+} permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur e de zinc déposé sur la surface de la rondelle.

Le traitement de la rondelle par l'acide conduit à l'obtention d'une solution S_0 d'un volume total $V_0 = 100.0 \text{ mL}$ contenant tout les ions cités précédemment. Dans un premier temps on titre par pH-métrie un volume $V_1 = 50 \pm 0.1 \text{ mL}$ de S_0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire $c = 0.050 \pm 0.001 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts :



Le premier saut est rencontré pour un volume versé $V_{eq,1} = 8.8 \pm 0.1$ mL. Le second saut est rencontré pour un volume versé $V_{eq,2} = 19.8 \pm 0.1$ mL. Tous les résultats numériques seront présentés avec un nombre de chiffres significatifs pertinents et l'incertitude absolue correspondante.

- 1 Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique.
- 2 Écrire les réactions de titrage. Sachant que chaque équivalence est associée au titrage simultanée de deux espèces, indiquer quelles sont les espèces titrées à chaque équivalence rencontrée.
- 3 Déterminer la quantité de matière totale en ions Zn^{2+} et ions Fe^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 .
- 4 Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier ?

Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré redox (ferroïne) un volume $V_2 = 10.0 \pm 0.1$ mL de la solution S_0 par une solution de sulfate cérique (Ce^{4+} , $2SO_4^{2-}$ à la concentration $c' = (2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹). Seuls les ions Fe^{2+} réagissent selon l'équation :



Le volume versé à l'équivalence vaut $V_{eq,3} = 18.3 \pm 0.1$ mL.

- 5 Déterminer la quantité de matière en ions Fe^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 .
- 6 En déduire la quantité de matière en ions Zn^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 .
- 7 En déduire l'épaisseur e de zinc déposé sur la rondelle en μm .

Données :

- $pK_e = 14$, $pK_s(Fe(OH)_2) = 15.1$, $pK_s(Fe(OH)_3) = 38$, $pK_s(Zn(OH)_2) = 17.2$
- L'incertitude $u(A)$ d'une grandeur de la forme $A = \frac{X \cdot Y}{Z}$ est donnée par la formule de propagation des incertitudes :

$$u(A) = A \cdot \sqrt{\left(\frac{u(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2} \quad (3)$$

- L'incertitude $u(A)$ d'une grandeur de la forme $A = X + Y$ est donnée par la formule de propagation des incertitudes :

$$u(A) = \sqrt{u^2(X) + u^2(Y)} \quad (4)$$

- masse molaire (en g mol⁻¹) : $M(Zn) = 65.4$
- masse volumique : $\rho(Zn) = 7.14$ g cm⁻³

Chimie des solutions

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

2019-04-17

Question de cours :

Influence du pH sur la stabilité des complexes ; dosages complexométriques (exemple du dosage de Ca^{2+} par l'E.D.T.A. ; influence du pH du milieu sur la courbe de dosage $pY = f(x)$).

Données à 25 °C :

— Constante d'acidité :

E.D.T.A. : $pK_{a1} = 2.9$; $pK_{a2} = 6.2$; $pK_{a3} = 10.3$.

N.E.T. : $pK_{a1} = 3.9$; $pK_{a2} = 6.4$; $pK_{a3} = 11.5$.

— Constante de formation : $\log \beta([\text{CaY}]^{2-}) = 10.6$; $\log \beta([\text{MgY}]^{2-}) = 8.7$

Exercice 1.C : Étude de précipitations par conductimétrie

À 25 °C, on agite de l'hydroxyde de cadmium dans de l'eau pure de conductivité $\sigma_{\text{eau}} = 72 \mu\text{S m}^{-1}$. Après saturation et filtration, on mesure la conductivité de la solution ainsi préparée : on trouve $\sigma_{\text{sol}} = 630 \mu\text{S m}^{-1}$.

- 1 Que représente $(\sigma_{\text{sol}} - \sigma_{\text{eau}})$?
- 2 En déduire le produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium.
- 3 On étudie, par conductimétrie, le dosage d'un volume $V_0 = 50.0 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, à $C_1 = 7.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et de chlorure de cadmium, $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ à $C_2 = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. La solution titrante est une solution de soude à $C_s = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$.
 - a Écrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce dosage. Les ions H_3O^+ réagissent en premier. Justifier cette observation.
 - b Déterminer les deux volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .
 - c Tracer, en la justifiant, l'allure du graphe $s = f(V_s)$ obtenu lors de ce dosage.

H_3O^+	HO^-	Cd^{2+}	Cl^-	Na^+
35.0	19.9	10.8	7.6	5.0

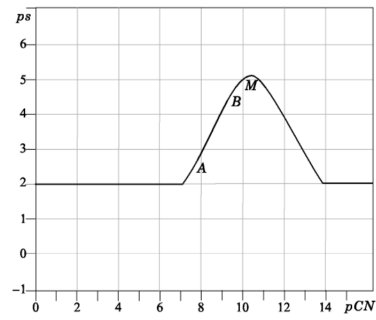
TABLE 1 – Conductivités molaires limites ioniques λ° à 25 °C en $\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2C : Complexes des ions cyanures

On a tracé sur la figure suivante la courbe $ps = f(p\text{CN})$ pour le cyanure d'argent, $ps = -\log s$ où s représente la solubilité du cyanure d'argent AgCN(s) et $p\text{CN}$ est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion cyanure :

$$p\text{CN} = -\log [\text{CN}^-] \quad (5)$$

Données 1 À partir de l'analyse du tracé de la figure, représenter les domaines de prédominance ou d'existence des ions Ag^+ , du précipité AgCN(s) et du complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ formé entre les ions cyanures et les ions argent.



- 2 Déterminer à l'aide de la courbe la valeur du produit de solubilité du cyanure d'argent $AgCN(s)$.
- 3 Retrouver par un calcul approprié l'équation de la droite AB et les coordonnées du point M qui correspond au maximum de la courbe. On note β la constante globale de formation des complexes $[Ag(CN)_2]^-$.