

Chimie des solutions

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

2019-04-10

Question de cours :

Les réactions de précipitation et dissolution (début) : 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 : Le précipité d'aluminium

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :

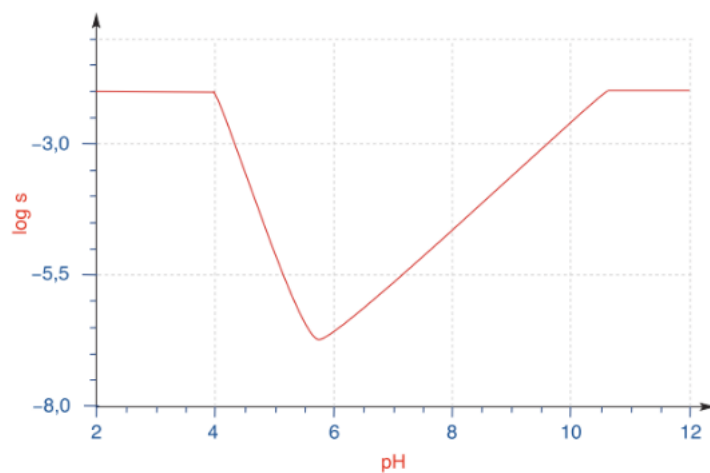
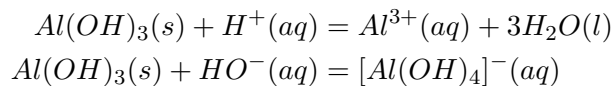
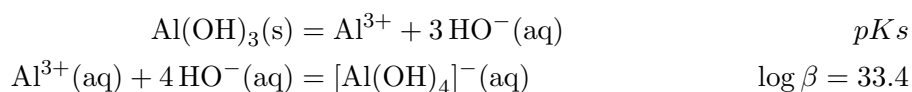


FIGURE 1 – Diagramme de solubilité en fonction du pH de l'aluminium dans l'eau.

Données (à 25 °C) :



- 1 Quels enseignements tirer de la présence des points anguleux ?
- 2 À l'aide du diagramme de $\log s - pH$, tracer les domaines de prédominance ou d'existence de l'ion Al^{3+} .
- 3 Déterminer la concentration totale en aluminium.

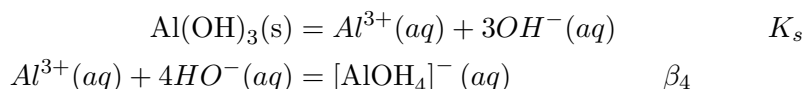
- 4 Calculer le produit de solubilité K_s .
- 5 Même question pour la constante de l'équilibre suivant :



- 6 Exprimer la solubilité en fonction de Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ entre les points anguleux. Donner l'espèce dissoute qui prédomine autour de $\text{pH} = 5.8$. En déduire l'équation de la droite entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 5.8$ puis entre $\text{pH} = 5.8$ et $\text{pH} = 10.75$.
- 7 Quelle est la relation entre Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ au point $\text{pH} = 5.8$? En déduire les coordonnées à ce point? Vérifier que la valeur calculée est en accord avec le diagramme.

Exercice 2.A : Titrage d'un mélange d'acide nitrique et d'aluminium.

On considère les équilibres chimiques suivants de constantes d'équilibres :



- 1 On considère l'équilibre thermodynamique suivant $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$, de constante d'équilibre K_r° . Exprimer K_r° en fonction de K_s et de β_4 .

On réalise le titrage, suivi par pH-métrie, de 40.0 mL d'une solution d'acide nitrique à sulfate d'aluminium ($2\text{Al}^{3+}, 3\text{SO}_4^{2-}$) de concentration C_{Al} inconnue, par de la soude à 1 mol L^{-1} .

La courbe ci-dessous donne le pH de la solution titrée en fonction du volume de soude versé peut distinguer différentes étapes en cours de ce titrage.

Pour $V = 3.7 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = 3.7$, pour $V = 17.6 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = 11.2$. Les observations expérimentales sont les suivantes :

- $0 < V < 3.7 \text{ mL}$, la solution est claire et limpide.
 - $3.7 < V < 13.8 \text{ mL}$, la solution devient de plus en plus trouble.
 - $13.8 < V < 17.6 \text{ mL}$, à la fin de cette étape, la solution est à nouveau claire et limpide.
- 2 Associer à chacune de ces étapes une réaction de titrage
 - 3 Evaluer la concentration C_{Al} en sulfate d'aluminium de la solution utilisée.
 - 4 Déterminer les valeurs des constantes β_4 et K_s en exploitant des points judicieusement choisis sur la courbe.

Chimie des solutions

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

2019-04-10

Question de cours :

Diagrammes de distribution des complexes ; facteurs influençant la stabilité des complexes : stabilité comparée de complexes constitués d'un même ligand ; stabilité comparée de complexes constitués d'un même cation central ;

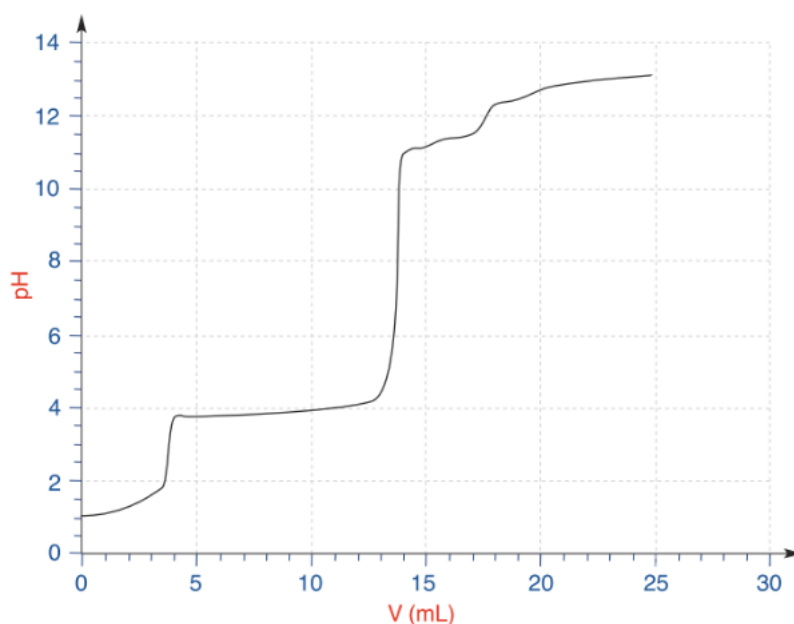
Exercice 1.B : Solubilité

Le produit de solubilité du chlorure d'argent est de $1.8 \cdot 10^{-10}$ à 25 °C. Calculer sa solubilité :

- a dans l'eau pure ;
- b dans une solution de nitrate d'argent à 0.20 mol L^{-1} ;
- c dans une solution d'acide chlorhydrique à 0.50 mol L^{-1} .

Exercice 2.B : Titrage des ions Ni^{2+} par l'E.D.T.A.

L'acide éthylènediaminetétraacétate (EDTA) noté H_4Y est un tétraacide, dont la tétrabase conjuguée Y^{4-} peut former une complexe $[\text{NiY}]^{2-}$ avec l'ion Ni^{2+} .



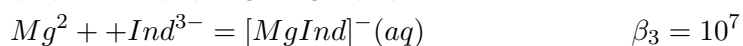
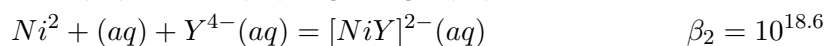
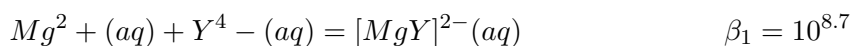
Protocole

- Dans un erlenmeyer, introduire dans l'ordre :
 - $V_{\text{Ni}} = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'ion Ni^{2+} à titrer.
 - $V_Y = 30.0 \text{ mL}$ d'une solution d'EDTA disodique ($2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$) de concentration $C_Y = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

- 5 mL d'une solution tampon ammoniacal à $pH = 10$.
- Diluer avec 75 mL d'eau distillée.
- Ajouter une pastille de noir ériochrome T (NET).
- Effectuer le titrage par une solution de chlorure de magnésium ($Mg^{2+} + 2 Cl^{-}$) de concentration $c_{Mg} = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- 1 Tracer le diagramme de prédominance de l'indicateur coloré et de l'EDTA. Quelles sont les formes prédominantes à $pH = 10$?
- 2 Ecrire l'équation de réaction du complexe $[NiY]^{2-}$ en faisant intervenir les ions Ni^{2+} , la forme prédominante de l'EDTA ainsi que les acide et base constitutifs du tampon ammoniacal. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction et conclure.
- 3 L'EDTA est initialement introduit en excès par rapport aux ions Ni^{2+} . Quelle est l'équation de la réaction de titrage ?
- 4 Le volume versé de réaction titrant à l'équivalence est $V_e = 6.0 \text{ mL}$.
 - a Calculer la concentration C_{Ni} .
 - b Quel est le changement de couleur observé ?
- 5 L'utilisation d'une solution tampon $pH = 5$ aurait-elle été envisageable pour ce titrage ?

Données (25 °C) :

- Le noir ériochrome T est un diacide H_2Ind^{-} , dont la dibase conjuguée Ind^{3-} donne un complexe rouge foncé avec les ions Mg^{2+} .
- Constantes de formation des complexes :



- Constante d'acidité : $H_4Y : pK_{a1} = 2.9; pK_{a2} = 6.2; pK_{a3} = 10.3$. $H_3Ind : pK_{a1} = 3.9; pK_{a2} = 6.4; pK_{a3} = 11.5$. $NH_4^{+}/NH_3 : pK_a = 9.2$.

Chimie des solutions

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

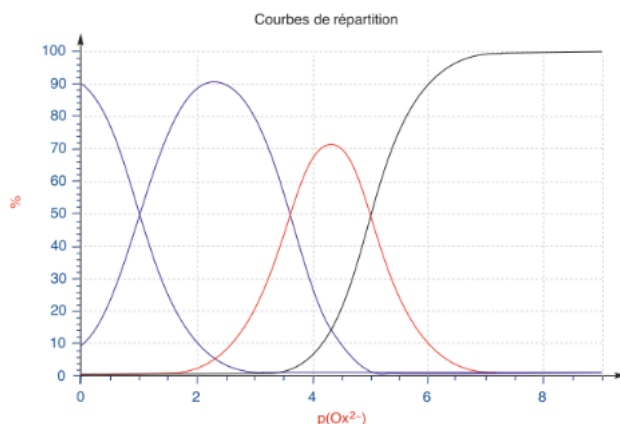
2019-04-10

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 $pY = f(x)$).

Exercice 1.C : Courbes de distribution de complexes successifs

Les ions Ce^{3+} forment trois complexes successifs avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ notés Ox^{2-} . Le graphe ci-dessous donne les courbes de distribution des complexes en fonction de $p\text{Ox} = -\log \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{c^\circ}$.



- 1 Attribuer une espèce à chacune des courbes.
- 2 Tracer le diagramme de prédominance des complexes $[\text{Ce}(\text{Ox})_n]^{3-2n}$ en fonction de $p\text{Ox}$.

Exercice 2C : Solubilité de AgBr en présence d'ions thiosulfate

Le bromure d'argent peut se dissoudre dans une solution de thiosulfate de sodium sous forme d'ion complexe dithiosulfatoargentate (I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. On sature en AgBr une solution à $C_0 \text{ mol L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium.

- 1 Écrire les équations reliant la solubilité s de AgBr aux concentrations des diverses espèces en solution.
- 2 Calculer s , $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ et $[\text{Ag}^+]$ pour $C_0 = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$.

Données :

$$pK_s(\text{AgBr}) = 12.3;$$
$$\log \beta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 13.3.$$