

Chimie des solutions

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

2019-04-03

Question de cours :

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 ; influence, sur la solubilité d'un sel, de la température et du pH (tracé de la courbe $\log s = f(pH)$ pour des sels comme AgCH_3COO , CaCO_3)

Exercice 1.A : Préparation d'une solution tampon

Certains hydroxydes tels que $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ sont amphotères, expliquer cette appellation. À une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 (sel soluble) de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ on ajoute de la potasse solide KOH. Déterminer le pH d'apparition du précipité. Si le pH de la solution continue d'augmenter le précipité disparaît. Interpréter. Calculer le pH de disparition du précipité.

Données :

$$\begin{aligned} pK_s(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}^{2+}) &= 17 \\ \log \beta_4 \left([\text{Zn(OH)}_4]^{2-} / \text{Zn}^{2+} \right) &= 15.5 \end{aligned}$$

Exercice 2.A : Méthode de Mohr

La méthode de Mohr de dosage des ions chlorure Cl^- ($V_0 = 100 \text{ mL}$, $C_0 \approx 0.02 \text{ mol L}^{-1}$) par des ions Ag^+ (V , $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$) utilise la réaction de précipitation



- Montrer que le précipité apparaît dès la première goutte versée
- On ajoute dans le bécher 1 mL d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 à $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Un précipité rouge brique ($pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = 12$) apparaît pour un volume versé de 9 mL. Expliquer le principe du dosage et calculer C_0 .
- Calculer la concentration en ions Cl^- restant en solution lorsque le chromate d'argent commence à précipiter (sans tenir compte de la dilution). Déterminer la précision du dosage définie comme le rapport entre la concentration en Ag^+ à l'équivalence et la concentration initiale C_0 en Cl^- .
- Dans la mise en œuvre du protocole expérimental, il est précisé que le pH de la solution doit rester voisin de 7. Calculer la valeur maximale du pH pour que l'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ ($pK_s(\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})) = 15.4$) n'apparaisse pas avant l'équivalence. Expliquer pourquoi le chromate d'argent peut se redissoudre en milieu acide ($pK_A(\text{HCrO}_4'/\text{CrO}_4^{2-}) = 6.5$). Calculer la valeur minimale du pH pour que la précision du dosage soit au moins égale à 2 %.

Chimie des solutions

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

2019-04-03

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 : Complexes acétofer (III)

On mélange 50.0 mL de solution de nitrate de fer (III) à 0.100 mol L^{-1} et 50.0 mL de solution d'acétate de sodium à 0.100 mol L^{-1} .

- 1 Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
- 2 On ajoute, sans dilution, de l'acide nitrique.
 - a Décrire les phénomènes observés.
 - b Calculer la quantité d'acide nitrique qu'il faut ajouter pour que moins de 1 % de fer (III) soit complexé.
 - c Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue.

Données :

$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8;$$

$$\log \beta([\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}) = 3.2.$$

Exercice 2.B : Complexation compétitives de l'ion mercure (II)

L'ion mercure (II) donne, avec les ions thiocyanate SCN^- , un complexe tétracoordiné de constante de formation globale $\beta_4 = 10^{21.7}$ et, avec les ions cyanure CN^- , un complexe également tétracoordiné de constante de formation globale $\beta'_4 = 10^{42.5}$.

- 1 Écrire les équations de formation globale de ces deux complexes.
- 2 On mélange 50.0 mL de solution de nitrate de mercure (II) à $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et 50.0 mL de solution de thiocyanate de potassium à $5.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange obtenu.
- 3 À la solution obtenue au Q2, on ajoute un volume de 100.0 mL de solution de cyanure de potassium de concentration $5.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
 - a Écrire l'équation de la réaction qui se produit ; déterminer sa constante ;
 - b en déduire la composition de la solution finale.

Chimie des solutions

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

2019-04-03

Question de cours :

Structure des complexes (composition chimique et géométries) ; stabilité des complexes (constantes de dissociation et de formation) ; domaines de prédominance des espèces.

Exercice 1.C : Tampon au borax

Le borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dissous dans l'eau se dissocie en Na^+ , BO_2^- et HBO_2 . Le pK_A du couple $\text{HBO}_2 / \text{BO}_2^-$ est 9.20.

- 1 Écrire l'équation de l'action de l'eau sur le borax.
- 2 Calculer le pH d'une solution obtenue par dissolution de 0.010 mol de borax dans 1.00 L d'eau.
- 3 Calculer le pH des solutions obtenues par ajout à 100 mL de la solution précédente de :
 - a 0.20 mL de soude à 1.00 mol L^{-1} ;
 - b 0,10 mL d'acide chlorhydrique à 1.00 mol L^{-1} .
 - c Conclure.

Exercice 2.C : Complexe cuivre (II) - ammoniac

L'ion cuivre (II) donne en solution aqueuse avec l'ammoniac plusieurs complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, n allant de 1 à 4, tels que $\log \beta_1 = 4.1$; $\log \beta_2 = 7.6$; $\log \beta_3 = 10.5$ et $\log \beta_4 = 12.6$; en outre $pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9.2$.

- 1 Placer, sur un axe gradué en $p\text{NH}_3$, les domaines de prédominance des espèces contenant du cuivre (II).
- 2 On mélange 10.0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à 0.10 mol L^{-1} et 10.0 mL d'ammoniac à 0.60 mol L^{-1} . Préciser la formule du complexe formé majoritairement.
- 3 Déterminer, en considérant qu'il ne se forme que ce complexe, les concentrations en ce complexe, en Cu^{2+} et en NH_3 dans le mélange.
- 4 Calculer alors le pH de la solution.