



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

Chimie des solutions aqueuses

Exercice 1 : Décomposition de l'eau oxygénée

PT chimie 2018 | 💡 2 | ✂ 2 | Ⓜ



▷ Cinétique chimique.

La catalyse n'est pas au programme de chimie de PTSI-PT, ni dans le programme actuel ni dans le précédent (sur lequel portait le sujet dont est extrait l'exercice), mais ces notions étaient et sont toujours au programme de Terminale, c'est pourquoi je les ai laissées. Cependant, comme souvent, ce sont des questions courtes et non bloquantes : en concours, si vous ne savez pas y répondre, inutile d'y perdre du temps, vous pouvez directement passer à la suite sans dommage.

31 Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'accélérer la vitesse d'une réaction à composition et température fixées sans modifier l'état final. Il modifie le mécanisme réactionnel microscopique mais est régénéré en fin de réaction, il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan.

32 Le catalyseur permet d'augmenter la constante de vitesse, ou de façon équivalente de diminuer le temps de demi-réaction. Des courbes d'avancement en fonction du temps sont représentées figure 1.

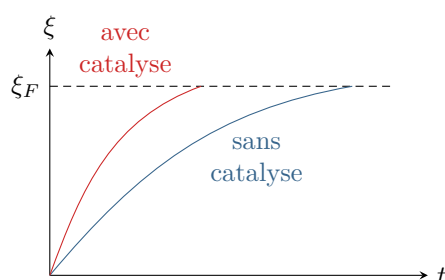


Figure 1 – Action d'un catalyseur.

Je ne sais pas bien quel schéma l'auteur du sujet espère obtenir, pas sûr que ces courbes correspondent à la réponse souhaitée !

33 La réaction a lieu en phase aqueuse, et le platine est un solide. Il s'agit donc d'une **catalyse hétérogène**.

34 Par définition, si la réaction est d'ordre q ,

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^q.$$

35 L'eau oxygénée est un réactif, donc

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \quad \text{d'où} \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2].$$

Par séparation des variables et intégration,

$$\int_{C_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} d[\text{H}_2\text{O}_2] = -k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{C_0} = -kt,$$

et ainsi

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_0 e^{-kt}.$$

36 Si $q = 2$ alors l'équation devient

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

De même,

$$-\int_{C_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} = k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - \frac{1}{C_0} = kt$$

et ainsi

$$\boxed{[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{C_0}{1 + C_0 kt}}$$

37 Si la cinétique est d'ordre 1, alors la courbe représentant $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps est une droite de pente $-k$. Si la cinétique est d'ordre 2, c'est cette fois la courbe représentant $1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps qui est une droite. Le tracé sur papier millimétré (que je vous laisse faire!) montre que **la cinétique est du premier ordre**. Déterminer la pente conduit à

$$k = 0,06 \text{ min}^{-1}$$

38 Le temps de demi-réaction est le temps auquel la concentration en H_2O_2 est égale à la moitié de sa valeur initiale. Ainsi,

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t_{1/2}) = C_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{C_0}{2} \quad \text{soit} \quad -kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq 10 \text{ min}}$$

39 Graphiquement,

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{1/2}}{C_0} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

ce qui donne

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_{1/2} = \ln C_0 - \ln 2 = -3,3$$

ce qui donne, par lecture graphique,

$$\boxed{t_{1/2} = 11,7 \text{ min}}$$

40 Si la réaction avait été réalisée à température plus élevée, elle aurait été plus rapide donc la constante de vitesse aurait augmenté et le temps de demi-réaction **diminué**.

Exercice 2 : Mise en solution du sulfure d'ammonium



1 Voir figure 2.

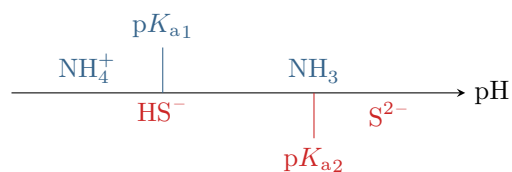
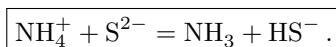


Figure 2 – Diagrammes de prédominance.

2 On constate sur les diagrammes de prédominance que **les ions NH_4^+ et S^{2-} sont incompatibles**. Lorsque le sulfure d'ammonium se dissout en ses ions constitutifs, la réaction qui a lieu s'écrit



Sa constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

ce qui permet d'identifier

$$\boxed{K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}} = 10^{3,8}}$$

Bien sûr, on peut aussi raisonner en termes de combinaison linéaire pour retrouver K .

3 Compte tenu de la stœchiométrie du solide, la quantité de matière initiale en ammonium est le double de celle en sulfure. On en déduit le tableau d'avancement, écrit en termes de concentration ($c = n/V = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) car toutes les espèces sont en solution.

	NH_4^+	+	S^{2-}	=	NH_3	+	HS^-
état initial	$2c$		c		0		0
état d'équilibre	$2c - x_{\text{éq}}$		$c - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on peut considérer la transformation quasi-totale, soit $x_{\text{éq}} \simeq c$. On en déduit toutes les concentrations finales, sauf celle du réactif limitant :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{HS}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration en réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

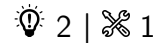
$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} = K \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} K} = \frac{c}{K} \quad \text{donc} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie bien que le réactif limitant est très minoritaire, et que l'hypothèse de transformation quasi-totale est justifiée.

4 Le pH se détermine grâce à la relation d'Henderson, le couple choisi ne joue aucun rôle. Comme $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$ alors

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}1} + \log 1 \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = 9,2.$$

Exercice 3 : Précipitations compétitives



▷ Concentration minimale de précipitation.

La concentration $[\text{Ag}^+]$ dans le bécher part de 0 et augmente progressivement, mais en particulier elle est « à la première goutte versée » inférieure au seuil de précipitation des deux précipités.

1 Calculons la concentration en Ag^+ au tout début de la précipitation, c'est-à-dire lorsque l'équilibre vient d'être atteint mais que la concentration en I^- et Cl^- est encore quasiment égale à C_0 .

Au tout début de la précipitation de AgCl ,

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} C_0 \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De même, au tout début de la précipitation de AgI ,

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgI}} C_0 \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgI}} = \frac{K_s(\text{AgI})}{C_0} = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est donc le **précipité d'iodure d'argent** qui apparaît en premier.

2 Ici, les précipitations sont successives si lorsque la précipitation de AgCl commence ($[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}$) la concentration restante en ions I^- est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, c'est-à-dire inférieure à $0,01C_0$. Comme le solide AgI est bien sûr présent, alors à cet instant d'après la LAM

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} [\text{I}^-]_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad [\text{I}^-]_{\text{restant}} = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $[\text{I}^-]_{\text{restant}} < \frac{C_0}{100}$ alors **les deux précipitations sont successives**.

Exercice 4 : Influence du pH sur la solubilité

oral Mines-Ponts | 💡 2 | ✂ 2



▷ Solubilité;
▷ pH de précipitation.

1 La solubilité molaire s s'obtient à partir de la solubilité massique S par

$$s = \frac{S}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Tableau d'avancement de la réaction de dissolution, exprimé en concentrations et supposant la présence du précipité :

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	Fe^{2+}	+	2HO^-
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		$2s$

On déduit de la LAM

$$K_s = s \times (2s)^2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{K_s = 4s^3 = 1,9 \cdot 10^{-14}}$$

D'après le bilan de matière, tant qu'il existe du solide,

$$[\text{HO}^-] = 2s \quad \text{donc} \quad \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2s \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{2s}.$$

Finalement,

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log(2s) = 9,5.}$$

2 La soude contient des ions HO^- : par effet d'ion commun, la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va donc diminuer. En présence de soude à concentration c , le tableau d'avancement devient

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	Fe^{2+}	+	2HO^-
état initial	excès		0		c
état d'équilibre	excès		s'		$c + 2s'$

D'après la LAM et comme $s' < s \ll c$,

$$K_s = s' \times (c + 2s')^2 \simeq s' c^2$$

d'où on déduit

$$\boxed{s' = \frac{K_s}{c^2} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie que le résultat est bien cohérent avec l'hypothèse $s' \ll c$.

Exercice 5 : Précipitation sélective des sulfures métalliques

💡 2 | ✂ 2



▷ Précipitations successives.

1 Utilisation des constantes d'acidité.

$$S = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{S}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

2 pH faible, inférieur à 7. $S \simeq [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$ et ainsi $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$.

3 $MS = M^{2+} + \text{S}^{2-}$ donc quand le solide est présent $K_s = [\text{S}^{2-}][M^{2+}]$. Ainsi,

$$K_s = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} [M^{2+}]$$

et en prenant l'opposé du log

$$pK_s = pS + pK_{a1} + pK_{a2} - \log[M^{2+}] - 2pH.$$

4 $\log[M^{2+}] = cte - 2pH$ donc si pH augmente, $[M^{2+}]$ diminue, donc précipitation favorisée à pH élevé.

5 On inverse l'expression :

$$pH = \frac{1}{2} (pS + pK_{a1} + pK_{a2} - \log[M^{2+}] - pK_s)$$

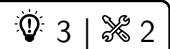
En début de précipitation $[M^{2+}]$ est quasiment égal à sa valeur initiale dans la solution. Numériquement, $pS + pK_{a1} + pK_{a2} = 21$ et on trouve

$$pH_{deb}(NiS) = 0,5 \quad pH_{deb}(FeS) = 3,5 \quad pH_{deb}(CuS) < 0.$$

6 En fin de précipitation, $\log[M^{2+}] = \log \frac{[M^{2+}]_i}{100} = \log[M^{2+}]_i - 2$, d'où $pH_{99} = pH_{deb} + 1$.

7 On impose à la solution un pH très faible, seul CuS précipite, on filtre, on augmente le pH du filtrat, seul NiS précipite, idem, et on finit par faire précipiter NiS.

Exercice 6 : Précipitation et redissolution



- ▷ Critère de précipitation ;
- ▷ Facteurs d'influence sur la solubilité.

1 $Ag_2SO_{3(s)} = 2 Ag_{(aq)}^+ + SO_{3(aq)}^{2-}$, d'où $[Ag^+]_{\text{éq}}^2 [SO_3^{2-}]_{\text{éq}} = K_s$ à l'équilibre.

2 $Ag_2SO_{3(s)} + 3 SO_{3(aq)}^{2-} = 2 Ag(SO_3)_2^{3-}$ d'où $\frac{[Ag(SO_3)_2^{3-}]_{\text{éq}}^2}{[SO_3^{2-}]_{\text{éq}}^3} = K'$ à l'équilibre.

3 Qualitativement, si l'on part d'une solution sans sulfite et qu'on en ajoute progressivement, le précipité va d'abord être inexistant (solution trop peu concentrée), puis se former (diminution de la solubilité) via la réaction de précipitation, avant de se redissoudre (augmentation de la solubilité) lorsque la concentration en sulfite sera plus élevée, avant d'avoir complètement disparu à très forte concentration.

Il est possible d'interpréter cette courbe de façon plus quantitative ... et même de retrouver son équation analytique, ce que je ne ferai pas ici.

À la première goutte de solution contenant les sulfites versée, $[SO_3^{2-}]$ est trop faible pour atteindre la condition de précipitation : il n'y a pas de précipité en solution, donc $[Ag^+] = c$ et $[Ag(SO_3)_2^{3-}] = 0$, si bien que $s = c/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce que l'on retrouve sur la partie gauche de la figure ??.

Lorsque davantage de solution a été versée, mais pas trop encore, le précipité existe mais on peut faire l'approximation que l'argent est présent en solution presque seulement sous forme Ag^+ et presque pas sous forme $Ag(SO_3)_2^{3-}$, et on a alors $s \simeq \frac{1}{2}[Ag^+]$. Comme le précipité est présent, le système est dans état d'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'applique et donc

$$[Ag^+]^2 [SO_3^{2-}] = K_s$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s + \log [SO_3^{2-}] = \log K_s \quad \text{soit} \quad \log s = -\frac{1}{2} \log [SO_3^{2-}] - \frac{1}{2} pK_s - \log 2$$

La courbe de solubilité doit donc avoir l'allure d'une droite de pente $-1/2$, ce que l'on retrouve bien sur la figure ??, portion « au milieu à gauche ».

Ensuite, lorsque la concentration en sulfite devient suffisamment grande, le précipité est en grande partie repassé en solution sous forme de l'ion $Ag(SO_3)_2^{3-}$. En supposant cette fois $[Ag(SO_3)_2^{3-}] \gg [Ag^+]$, on a $s \simeq \frac{1}{2}[Ag(SO_3)_2^{3-}]$. Comme le précipité est toujours présent, le système est dans un état d'équilibre chimique, et d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{[Ag(SO_3)_2^{3-}]^2}{[SO_3^{2-}]} = K'$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s - 3 \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K' \quad \text{soit} \quad \log s = \frac{3}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} \log K' - \log 2$$

La courbe de solubilité est donc une droite de pente 3/2, ce qui se retrouve sur la figure ?? dans sa partie « au milieu à droite ».

Enfin, lorsque $[\text{SO}_3^{2-}]$ est grand, on a rupture de l'équilibre de redissolution : il n'y a plus du tout de précipité en solution, et la totalité de l'argent se trouve en solution sous forme de $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ à la concentration c . On a alors $s = c/2$ qui prend une valeur constante, ce qui se retrouve sur la partie de droite de la figure ??.

4 Comme la quantité de matière n_0 apportée en ions sulfite est connue, le calcul de concentration initiale est simple,

$$[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme seules quelques gouttes de solution A sont ajoutées, on néglige bien sûr la dilution de la solution B.

Ainsi, le quotient réactionnel de la réaction de dissolution à l'instant initial vaut

$$Q_{r,i} = C_B^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-13,8}.$$

Il y a donc évolution spontanée en sens inverse de la réaction, donc **formation de précipité**.

Pour déterminer complètement l'état final, procédons à un bilan de matière.

	2 Ag ⁺	+	SO ₃ ²⁻	=	Ag ₂ SO ₃
état initial	$n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$		0
état d'équilibre	$n_i(\text{Ag}^+) - 2\xi_f$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) - \xi_f$		ξ_f

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1/K_s = 10^{13,8}$: on peut donc la considérer comme quasi-totale, avec $\xi_f \simeq \xi_{\max} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

$$n_f(\text{Ag}^+) \simeq n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3) \simeq n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}.$$

Enfin, la quantité de matière du réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+]_f^2 [\text{SO}_3^{2-}]_f = K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{SO}_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{K_s}{C_B^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate $[\text{SO}_3^{2-}]_f \ll [\text{SO}_3^{2-}]_i$, ce qui légitime l'hypothèse de transformation totale.

5 Comme le précipité est présent en solution, alors les deux équilibres sont atteints simultanément. D'après les deux lois d'action des masses, on a donc

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]_f^3 \simeq \frac{K' K_s^3}{C_B^6}$$

ce qui donne

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f = \sqrt{\frac{K' K_s^3}{C_B^6}} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate que $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f \ll [\text{Ag}^+]_f$, signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.