



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Révisions R3

Chimie des solutions

Ce thème de révisions concerne les équilibres chimiques « simples » et la cinétique. Les dosages directs et indirects, les aspects plus approfondis de l'oxydoréduction (notamment les piles) et les diagrammes potentiel-pH seront révisés plus tard dans l'année.

Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.

- **L'essentiel du cours sous forme de cartes mémo** : cartes réalisées par Christophe Cayssiols.



Cartes utilisables pour ce bloc de révisions : cinétique chimique et toutes celles du thème « équilibres chimiques » (sauf piles).

- **Qmax : QCM d'applications directes du cours**



Choisir d'abord le mode « j'apprends » puis éventuellement le mode « je révise ». Ces QCM correspondent au programme de PCSI, certaines notions peuvent donc vous être inconnues : me demander en cas de doute.

Thèmes abordés dans ce bloc de révisions : cinétique, réactions acide-base et de précipitation et réactions d'oxydoréduction (sauf piles).

Rappels de cours

Méthodes de suivi d'une réaction

Ce paragraphe liste différentes méthodes de suivi d'une réaction, qui peuvent permettre d'étudier sa cinétique ou éventuellement l'état final d'équilibre. En cinétique, une exploitation précise des mesures n'est possible que si la quantité mesurée est reliée à l'avancement par une relation linéaire ou affine. Cela exclut donc un suivi cinétique par pH-métrie ou potentiométrie.

- **Spectrophotométrie** : La couleur de la solution varie en fonction de l'avancement de la réaction. De manière quantitative, l'absorbance de la solution est reliée à la concentration en espèces colorées (indiquées c) par la **loi de Beer-Lambert**

$$A = \sum_c \varepsilon_c(\lambda) \ell [A_c]$$

où ℓ est la longueur de la cuve de spectrophotométrie, $[A_c]$ est la concentration de l'espèce colorée A_c et $\varepsilon_c(\lambda)$ son coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde de travail.

- **Conductimétrie** : La conductivité σ de la solution varie en fonction de l'avancement. La conductivité d'une solution est reliée aux concentrations des ions (indiqués i) par la **loi de Kohlrausch**,

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ [A_i]$$

où $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i et λ_i° sa conductivité molaire ionique standard.

⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** Compte tenu des unités usuelles des λ° ($S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$), la concentration doit être exprimée en $mol \cdot m^{-3}$ au lieu de $mol \cdot L^{-1}$.

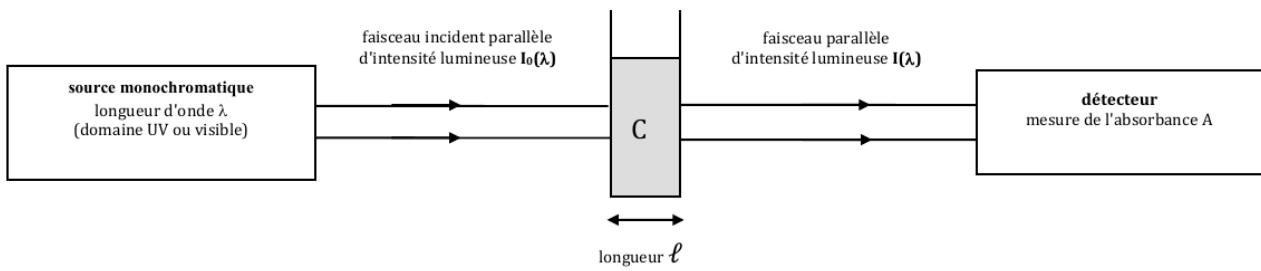


Figure 1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre.

☹☹☹ **Attention !** Tous les ions présents dans la solution contribuent à sa conductivité ... y compris les ions spectateurs, qu'il ne faut pas oublier.

Rappelons enfin qu'un conductimètre n'est autre qu'un ohmmètre, capable de mesurer la résistance de la portion de solution présente entre les deux plaques de la cellule de conductimétrie, voir figure 2.

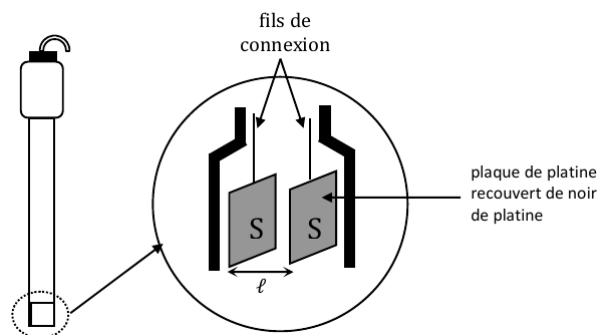


Figure 2 – Schéma de principe d'une cellule de conductimétrie.

• **Mesure de pression :** Si la réaction est effectuée en réacteur isochore fermé et qu'elle produit (ou consomme) des gaz, alors l'équation d'état des gaz parfaits permet de relier la pression dans le réacteur à l'avancement de la réaction. Pour que cette méthode soit applicable, il faut que la quantité de matière totale de gaz varie au cours de la transformation, sans quoi la pression reste constante.

Questions de cours

Seuls les étudiants du groupe de TD PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

R3.1 - On mélange $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et le même volume V d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . On donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

- ▷ Écrire l'équation de dissolution du chromate d'argent. Définir le produit de solubilité.
- ▷ Le précipité se forme-t-il si $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
- ▷ Même question pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

K_s est défini comme la constante d'équilibre de la réaction de dissolution



Pour savoir s'il y a précipitation, on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution après mélange et avant toute réaction, sans oublier la dilution (qui explique les facteurs 2 ci-dessous : $V_{\text{tot}} = 2V$!):

$$Q_{r,i} = [\text{CrO}_4^{2-}]_i \times [\text{Ag}^+]_i^2 = \frac{CV}{2V} \times \left(\frac{CV}{2V}\right)^2 = \frac{C^3}{8}$$

- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} > K_s$ donc précipitation ;
- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} < K_s$ donc pas de précipitation ;

(★) **R3.2** - On dispose d'une solution acide de sulfate de zinc contenant des ions Zn^{2+} en concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On augmente progressivement le pH par ajout d'une solution de soude (dont je rappelle qu'elle contient des ions HO^-). Déterminer le pH auquel l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ commence à précipiter. On donne $pK_s = 16,4$.

Équation de dissolution : $Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2 HO^-$, de constante d'équilibre K_s .

Au tout début de la précipitation, le solide est présent donc la loi d'action des masses s'applique mais très peu de solide a été formé donc $[Zn^{2+}] \simeq C_0$. Ainsi,

$$C_0 \times [HO^-]^2 = K_s$$

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est atteint également, donc

$$[HO^-] [H_3O^+] = K_e,$$

si bien que

$$\frac{C_0 K_e^2}{[H_3O^+]^2} = K_s \quad \text{d'où} \quad \boxed{pH = pK_e - \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \log C_0 = 6,8.}$$

R3.3 - Écrire la loi de Nernst relative à un couple redox donné par l'interrogateur.

Exemples pour s'entraîner : MnO_4^-/Mn^{2+} , $Fe(OH)_3/Fe$ ou encore $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

R3.4 - On considère la réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$. On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I^- et on suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $S_2O_8^{2-}$. Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[I^-]$.

R3.5 - On considère la réaction $CH_3CHO = CH_4 + CO$. On admet que la réaction est d'ordre 2 par rapport à CH_3CHO . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[CH_3CHO]$.

Méthode : Exprimer la vitesse de réaction à partir du bilan de matière (sans oublier le nombre stœchiométrique) et de la loi de vitesse, puis résoudre en utilisant une séparation de variables si l'équation est non-linéaire. Par exemple,




$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \underbrace{=}_{BM} - \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} \underbrace{=}_{LV} k_{app}[I^-] \quad \text{d'où} \quad [I^-](t) = [I^-]_0 e^{-2k_{app}t}.$$

Pour le deuxième exemple on doit trouver

$$\frac{1}{[CH_3CHO](t)} = \frac{1}{[CH_3CHO]_0} + kt.$$

Posez des questions si besoin !




Pour s'entraîner



-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés



Exercice 1 : Décoloration de l'érythrosine B

écrit banque PT 2016 |  2 |  2 | 

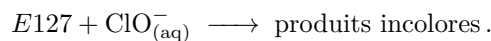
-  ▷ Cinétique d'ordre 1 et 2 ;
-  ▷ Constante de vitesse apparente.

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments. L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

On prépare dans quatre béchers les solutions listées dans le tableau ci-dessous à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium de concentration $C = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À chacune de ces solutions, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc $[E127]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde à laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation



Connaissant le coefficient d'absorption molaire de l'érythrosine B $\varepsilon = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à cette longueur d'onde, on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B. On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme

$$v = k[E127]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta.$$

- 1 - En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note k_{app} la constante de vitesse apparente.
- 2 - Dans l'hypothèse où $\alpha = 1$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
- 3 - Dans l'hypothèse où $\alpha = 2$, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
- 4 - À partir des deux courbes de la figure 3, obtenues pour la solution 1, déterminer la valeur probable de α . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente $k_{\text{app},1}$ à 298 K en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations 1 à 4 indiquées ci-dessous.

Solution n°	1	2	3	4
$[\text{ClO}^-]_0$ (mol · L ⁻¹)	0,0800	0,160	0,240	0,320
k_{app} (unité SI)	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_0$ égale à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante de vitesse apparente exprimée en unité SI serait égale à $2,75 \cdot 10^{-3}$.

- 5 - Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K en précisant l'unité choisie.

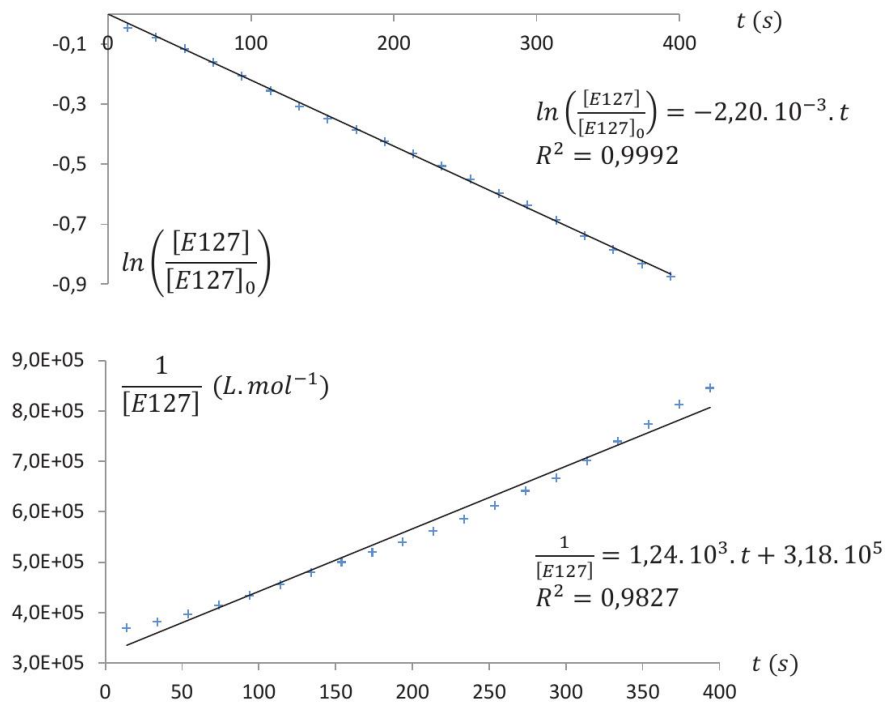
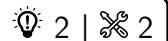


Figure 3 – Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine. Courbes obtenues à partir de la solution 1.

Exercice 2 : Précipitation sélective des sulfures métalliques



▷ Précipitations successives.

L'élément soufre existe en solution aqueuse, en particulier dans l'acide sulfhydrique H_2S ou dans l'ion sulfure S^{2-} . Avec les ions sulfures, les cations métalliques forment des composés très peu solubles, ce qui permet de détecter leur présence en solution. Ce test, dit « des sulfures », a été longtemps utilisé en analyse minérale qualitative.

On considère une solution aqueuse contenant du cuivre, du fer et du nickel sous forme respective d'ions Cu^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} dans des concentrations $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fait barboter dans la solution aqueuse contenant ces ions un courant de sulfure d'hydrogène H_2S jusqu'à saturation de la solution.

Données :

- ▷ Constantes d'acidité : $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$ et $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$;
- ▷ Produits de solubilité : $\text{p}K_{\text{s}}(\text{NiS}) = 24$; $\text{p}K_{\text{s}}(\text{FeS}) = 17$ et $\text{p}K_{\text{s}}(\text{CuS}) = 35$.

1 - On note $S = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$ la solubilité totale de l'élément soufre dans la solution. En déduire $[\text{S}^{2-}]$ en fonction de S et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

On admet que la saturation de la solution en H_2S impose une valeur constante à la solubilité totale du soufre $S = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par ailleurs, cela entraîne également que H_2S est l'espèce soufrée majoritaire.

2 - Dans quel intervalle se trouve le pH de la solution ? Simplifier en conséquence l'expression de $[\text{S}^{2-}]$.

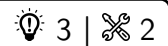
3 - Écrire l'équilibre de solubilité d'un sulfure métallique quelconque MS , M pouvant désigner Cu, Fe ou Ni. En déduire l'expression du produit de solubilité en fonction des concentrations $[\text{M}^+]$ et $[\text{S}^{2-}]$, puis celle du $\text{p}K_{\text{s}}$ en fonction notamment du pH et de $\text{p}S = -\log S$.

4 - La précipitation est-elle favorisée à haut ou bas pH ?

5 - Calculer le pH de début de précipitation de chacun des sulfures.

6 - Calculer le pH à partir duquel moins de 1% des cations métalliques demeurent en solution.

7 - Conclusion : comment procéder pour séparer sélectivement les différents cations métalliques de la solution ?

Exercice 3 : Précipitation et redissolution

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

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ de produit de solubilité $\text{p}K_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

1 - Écrire l'équation de dissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Exprimer sa constante d'équilibre.

2 - Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Exprimer la constante d'équilibre associée K' , valant numériquement $K' = 10^{3,6}$.

On note $s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente figure 4 son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction de $\log([\text{SO}_3^{2-}]/c^\circ)$.

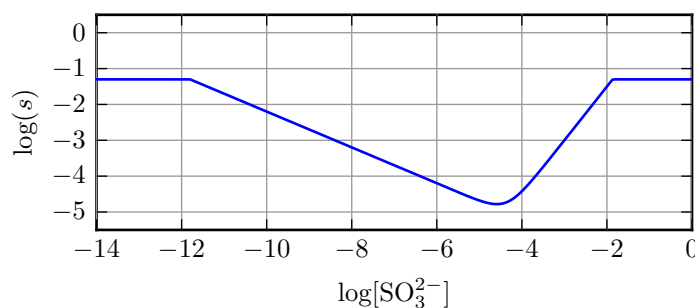


Figure 4 – Solubilité du sulfite d'argent.

3 - Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonne en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant les ions sulfite à une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .

On dispose de deux flacons contenant

- ▷ pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 10 mL de solution B on ajoute quelques gouttes de solution A . La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

4 - Montrer que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .

5 - On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.

Exercice 4 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

- ▷ Loi de Nernst ;
- ▷ Produit de solubilité.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au $\text{NO} + \text{I}$ par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction. Les ions cuivre (I) forment avec les ions iode I^- le précipité $\text{CuI}(\text{s})$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

Données : potentiels standards des couples Cu^+/Cu : $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

1 - Montrer que l'ion Cu^+ est instable s'il est seul en solution. Nommer le phénomène.

2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.

3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3° et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_1° , et de même E_4° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_2° . Calculer les valeurs numériques.

4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iode.