



BLAISE PASCAL  
PT 2022-2023

Révisions R4

# Chimie des solutions aqueuses

Ce thème de révisions concerne les équilibres chimiques « simples » et la cinétique. Les dosages directs et indirects, tout ce qui a trait au potentiel redox (piles, loi de Nernst, etc.) 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  $\ell$  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  $\sigma$  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  $\lambda_i^\circ$  sa conductivité molaire ionique standard.

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

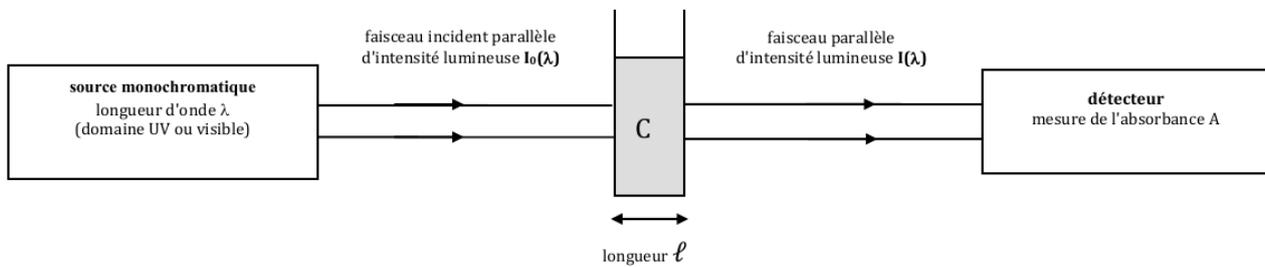


Figure 1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre.

☹☹☹ **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.

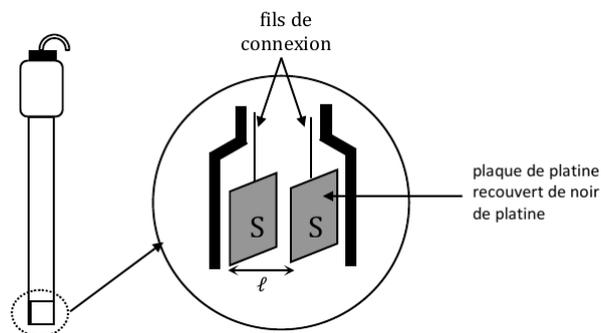


Figure 2 – Schéma de principe d'une cellule de conductimétrie.

• **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  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $C$  et le même volume  $V$  d'une solution de chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  de même concentration  $C$ . On donne le produit de solubilité du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  :  $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$ .

- ▷ 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 évolution en sens inverse donc précipitation ;
- ▷ Pour  $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $Q_{r,i} < K_s$  donc évolution en sens direct 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** - On considère la réaction  $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$ . On suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  : expliquer ce que cela signifie. On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $I^-$  : établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par  $[I^-]$ . Quel tracé faut-il réaliser pour vérifier expérimentalement l'hypothèse sur l'ordre ?

**R3.4** - 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  $[CH_3CHO]$ . Quel tracé faut-il réaliser pour vérifier expérimentalement l'hypothèse sur l'ordre ?

**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,

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

Pour le deuxième exemple on obtient

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

## Pour s'entraîner

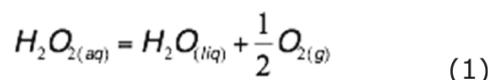
### Exercice 1 : Décomposition de l'eau oxygénée

PT chimie 2018 |  2 |  2 | 



▷ Cinétique chimique.

L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur :  $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$  et  $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$ . Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



A température ordinaire, la réaction 1 est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

**Q31.** Donner la définition d'un catalyseur.

**Q32.** Sur quelle grandeur caractéristique de la réaction un catalyseur agit-il ? Réaliser un schéma illustrant le rôle d'un catalyseur.

**Q33.** A quel type de catalyse correspond celle réalisée avec le fil de platine ? Justifier votre réponse.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant  $t = 0$  s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\text{mol.L}^{-1}$	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$
$\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\text{mol}^{-1}\text{L}$	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

**Q34.** On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.

**Q35.** Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

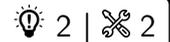
**Q36.** Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

**Q37.** Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. Vous pourrez utiliser le papier millimétré fourni en annexe 3.

**Q38.** Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de  $k$  ? Faire l'application numérique

**Q39.** Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

**Q40.** Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi réaction ?

**Exercice 2 : Précipitation sélective des sulfures métalliques**

▷ *Précipitations successives.*

L'élément soufre existe en solution aqueuse, en particulier dans l'acide sulfhydrique  $\text{H}_2\text{S}$  ou dans l'ion sulfure  $\text{S}^{2-}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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** - Conclure : 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  $\text{Ag}^+$  donnent avec les ions sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  un précipité blanc de sulfite d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$  de produit de solubilité  $\text{p}K_{\text{s}} = 13,8$ . 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  $\text{SO}_3^{2-}$ .

**1** - Écrire l'équation de dissolution du précipité  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$  en ses ions constitutifs  $\text{Ag}^+$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ . 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 3 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  $\log([\text{SO}_3^{2-}]/c^\circ)$ .

**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  $\text{Ag}^+$  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  $10 \text{ mL}$  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  $\text{Ag}^+$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ .

**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.

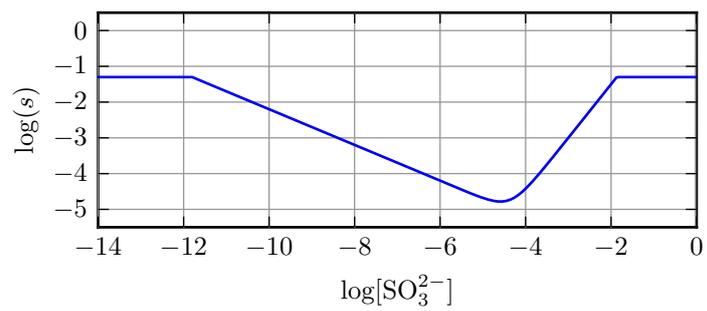


Figure 3 – Solubilité du sulfite d'argent.