

TRANSFORMATIONS EN SOLUTION AQUEUSE



Walther Nernst

EXERCICES

Pour tous les exercices qui nécessitent l'application de la loi de Nernst, on donne la valeur de la constante de Nernst : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 25°C

Chapitre 1

1 NOMBRES D'OXYDATION

Pour chacune des entités suivantes, établir la représentation de Lewis, donner la géométrie par la méthode VSEPR et déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes :

ClO_4^- ; Cl_2O ; SO_3^{2-} ; SO_2Cl_2 ; MnO_4^- ; Mn_2O_7 (où un atome d'oxygène assure la liaison entre deux atomes de manganèse).

Déterminer si les couples suivants sont des couples acido-basiques ou d'oxydoréduction : $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2\text{O}$; $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_3^{2-}$; $\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{MnO}_4^-$. Pour chaque couple, écrire une demi-équation correspondant montrant l'échange d'électron(s) et/ou de proton(s).

2 RÉACTIONS REDOX EN MILIEU ACIDE

Il s'agit d'équilibrer des équations chimiques d'oxydoréduction en utilisant la particule H^+ s'il est nécessaire d'équilibrer en hydrogène (I). Les équations chimiques obtenues permettront de réaliser des bilans de matière en milieu aqueux acide, c'est-à-dire lorsque H^+ (H_3O^+) est consommé ou produit dans des concentrations usuelles d'espèces majoritaires.

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes, qui se produisent en milieu acide :

- 1) $\text{HBrO} + \text{Br}^- = \text{Br}_2$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{MnO}_4^- = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mn}^{2+}$
- 3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- = \text{Cr}^{3+} + \text{I}_3^-$
- 4) $\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_3^- + \text{O}_2$
- 5) $\text{HNO}_2 + \text{I}^- = \text{NO} + \text{I}_3^-$
- 6) $\text{HgS} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- = \text{HgCl}_2 + \text{NO} + \text{S}$

Parmi ces réactions, trouver celle que l'on appelle une dismutation, et celle que l'on appelle une médiamutation.

3 RÉACTIONS REDOX EN MILIEU BASIQUE

Cette fois, on demande d'utiliser la particule HO^- pour équilibrer. Les équations chimiques obtenues permettront de réaliser des bilans de matière en milieu aqueux basique, c'est-à-dire lorsque HO^- est consommé ou produit dans des concentrations usuelles d'espèces majoritaires.

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes, qui se produisent en milieu basique :

- 1) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Pb}^{2+} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Pb}$
- 2) $[\text{CuT}_2]^{2-} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{T}^{2-} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, où T^{2-} représente l'ion tartrate
- 3) $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 = \text{BrO}_4^- + \text{F}^-$
- 4) $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 = \text{MnO}_4^{2-}$
- 5) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- = \text{I}^- + \text{HAsO}_4^{2-}$
- 6) $\text{ClO}_2 + \text{C} + \text{Ca}^{2+} = \text{ClO}_2^- + \text{CaCO}_3$

Parmi ces réactions, trouver celle que l'on appelle une dismutation, et celle que l'on appelle une médimutation.

4 ÉTUDE D'UNE PILE

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solutions de nitrate d'argent et de nitrate de zinc respectivement). Le compartiment de gauche a un volume $V = 100 \text{ mL}$; celui de droite $V' = 250 \text{ mL}$.

- 1) Déterminer la tension à vide de cette pile et ses polarités.
- 2) Écrire la réaction de fonctionnement qui se produit lorsqu'on ferme le circuit extérieur. Dans quel sens cette réaction se produit-elle ? Quelle est l'anode ? la cathode ? Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- 3) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est totalement usée, sachant que du métal zinc est toujours présent. Quelle quantité d'électricité la pile a-t-elle débité pendant son fonctionnement (c'est-à-dire : quelle était la *capacité électrique* de la pile) ?

Données :

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : E^\circ_1 = -0,76 \text{ V} ; \text{Ag}^+/\text{Ag} : E^\circ_2 = +0,80 \text{ V}$$

$$\text{Constante de Faraday} : \mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5 ÉTUDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE AU MÉTHANOL

On constitue une pile en solution aqueuse dans laquelle le méthanol liquide est dissous dans l'eau. Il est oxydé en dioxyde de carbone gazeux à l'une des électrodes, tandis que le dioxygène gazeux est réduit en eau à l'autre. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Les deux électrodes sont séparées par une membrane poreuse, que l'on supposera imperméable au méthanol mais perméable à l'acide sulfurique.

- 1) Proposer un matériau pour les électrodes. Justifier.
- 2) Faire un dessin de cette pile en plaçant le compartiment contenant le méthanol à gauche. Justifier, vues les données, la polarité des électrodes. Donner le nom des électrodes et le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
- 3) Donner une représentation conventionnelle de cette pile.
- 4) Lorsque la pile débite, écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode, ainsi que la réaction d'oxydoréduction globale de fonctionnement.
- 5) Donner l'expression littérale du potentiel de chaque électrode.
Les gaz seront supposés parfaits et les solutions suffisamment diluées.
- 6) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile en fonction des potentiels standard des couples (relation à démontrer).

- 7) La pile débite un courant de 50 mA pendant 2 heures. Quelle masse de méthanol a été consommée ?
- 8) Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque. Écrire cette demi-réaction d'oxydoréduction. Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommée ?
- 9) Un second problème est le passage du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. En quoi ce passage est-il gênant ?

Données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'acide sulfurique dissous sera modélisé comme constitué des ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{HSO}_{4(\text{aq})}^-$.

6 MÉDIAMUTATION DU MANGANÈSE EN MILIEU ACIDE

- 1) Calculer les potentiels des frontières de stabilité des espèces stables du manganèse à $\text{pH}=0$. S'agit-il de frontières d'existence ou de prédominance ? Tracer le diagramme.
- 2) On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de manganèse et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium toutes deux à $C_1 = C_2 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à $\text{pH}=0$.

Données :

$E^\circ_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$; $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

7 LE MERCURE ET SES IONS EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE

En solution aqueuse acide, (on prendra $\text{pH} = 0$ pour simplifier), on peut rencontrer deux ions du mercure, correspondant aux nombres d'oxydation +I et +II, respectivement l'ion mercureux, qui est un ion dimère de formule Hg_2^{2+} , et l'ion mercurique, monoatomique, Hg^{2+} .

On donne les potentiels standard :

Couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)}$: $E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$

Couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$: $E^\circ_2 = 0,91 \text{ V}$

Couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$

- 1) Tracer le diagramme de stabilité du mercure et de ses ions, en prenant une concentration de tracé de $C_{\text{tra}} = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Préciser la nature des frontières, prédominance ou existence. La convention de frontière choisie pour la prédominance est l'égalité de concentration en atomes dans chaque espèce du couple.
- 2) Tracer le diagramme de stabilité de l'eau à $\text{pH} = 0$ par rapport au gaz O_2 , en prenant comme frontière une pression de dégagement de $p^\circ = 1 \text{ bar}$ pour O_2 .
- 3) Dédurre des diagrammes précédents pourquoi il est difficile de conserver une solution acide d'ions mercureux au laboratoire.
- 4) Une solution (S), de $\text{pH} = 0$ et de concentration initiale $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions mercureux a été partiellement oxydée par le dioxygène de l'air. Elle contient maintenant $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions mercuriques. Afin de régénérer les ions mercureux, on ajoute quelques gouttes de mercure liquide et on agite longuement jusqu'à équilibre, en l'absence d'air.
 - a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit, la qualifier en terme d'oxydoréduction, et calculer sa constante d'équilibre.
 - b) Déterminer l'état final du système, sachant que du mercure est toujours présent à l'équilibre. L'ajout de mercure est-il un bon moyen pour remédier au problème de conservation des solutions d'ions mercureux ?

8 TITRAGE SUIVI PAR POTENTIOMÉTRIE

On veut titrer, en milieu très acide, $V_0 = 100$ mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ de même concentration. Soit V le volume versé.

- Déterminer les nombres d'oxydation des atomes dans les espèces intervenant dans ce titrage, sachant que :
 - l'édifice $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est symétrique et que la liaison entre les deux atomes de soufre s'y fait par un pont peroxy $\text{O} - \text{O}$;
 - dans l'édifice SO_4^{2-} , l'atome de soufre est central.
- Écrire la réaction support de titrage, calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- Faire un schéma annoté du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.
- Quel est le volume équivalent V_E ?
- Établir la relation entre le potentiel E et le volume V avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de $E = f(V)$ après avoir déterminé les volumes V_1 et V_2 pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement E_1^0 et E_2^0 .
- Parmi les indicateurs redox proposés ci-après, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

indicateur	Couleurs (Ox, Red)	E^0/V
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
Acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
Orthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitroorthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ_1 = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E^\circ_2 = 2,01 \text{ V}$$

9 ÉTALONNAGE D'UNE SOLUTION D'IONS PERMANGANATE

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ($\text{MnO}_{2(s)}$) sur les parois d'une bouteille contenant une solution de permanganate de potassium (dont la concentration initiale était de $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), on désire vérifier la concentration de cette solution.

Protocole : On introduit à 298 K une masse $m_0 = 127$ mg d'oxalate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (MnCl_2). L'ensemble est titré par la solution de permanganate de potassium, dont on note c_0 la concentration. On mesure, à la goutte près, un volume $v_{\text{éq}} = 18,7$ mL à l'équivalence. Lors de cette réaction, aucune formation de solide ($\text{MnO}_{2(s)}$) n'est observée.

- Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante d'équilibre.
- Comment l'équivalence est-elle repérée ?
- Le protocole indique que l'on a ajouté une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (dont la quantité n'est pas maîtrisée). Quel est son rôle ?
- La mesure de m_0 est réalisée sur une balance, dont la précision est de ± 1 mg. La burette utilisée est de classe AS et affiche une tolérance de $\pm 0,03$ mL. Ses graduations sont espacées de 0,1 mL. Calculer la concentration c_0 , accompagnée de son incertitude.

Données à 298 K :

$$\text{Couple } \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : E^\circ_1 = 1,51 \text{ V} ; \text{couple } \text{CO}_{2(g)}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : E^\circ_2 = -0,49 \text{ V}$$

$$\text{Masse molaire de } \text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4) : M = 133,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Chapitre 2

10 L'ACIDE ACÉTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

L'acide acétique pur est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. C'est un des plus simples acides carboxyliques, sa formule semi-développée est CH_3COOH . Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant ainsi en ion acétate CH_3COO^- ; l'équation de cette réaction en solution aqueuse a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-4,8}$. Cette constante étant inférieure à 1, l'acide acétique est qualifié d'acide faible dans l'eau.

L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Il est naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût acide et son odeur piquante (détectable à partir de 1 ppm).

C'est un antiseptique et un désinfectant.

L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux.

On donne :

Densité de l'acide acétique : $d = 1,05$

Masse molaire de l'acide acétique : $M = 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1) On constitue une solution aqueuse (S1) de la manière suivante : dans une fiole jaugée de $V_0 = 500 \text{ mL}$ est introduit un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'acide acétique glacial (pur). On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement. On obtient une solution limpide. Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.

- Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution (S1).
- Écrire l'équation chimique de dissolution de l'acide acétique. Cette réaction est rigoureusement totale, à quoi le voit-on ?
- La solution ainsi préparée possède une très légère odeur de vinaigre. Expliquer pourquoi. Montrer que ce phénomène peut avoir des conséquences sur la concentration de la solution. On négligera ce phénomène dans la suite du problème.
- Écrire l'équation chimique de constante d'équilibre K_a . On admettra qu'il s'agit de la seule réaction significative à prendre en compte.
- Montrer que le résultat fourni par le papier pH permet d'estimer un ordre de grandeur de l'avancement volumique de la réaction précédente à l'équilibre.
- En déduire, par le calcul le plus simple possible, la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du pH de la solution (S1) avec un chiffre après la virgule.

2) À la solution précédente est ajouté un volume $V_b = 100 \text{ mL}$ d'une solution de soude (de concentration $C_b = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Après agitation, on obtient une solution (S2).

- Écrire un mode opératoire pour indiquer à un apprenti technicien comment préparer le volume $V_b = 100 \text{ mL}$ de la solution de soude. On suppose qu'on dispose de pastilles d'hydroxyde de sodium pur au laboratoire.
- Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution ?
- Quelle est la nature et la concentration des ions apportés par l'hydroxyde de sodium ?
- Écrire l'équation chimique de la réaction acido-basique entre la soude et l'acide acétique.
- Déterminer l'état final du système, la transformation chimique étant modélisée par l'unique réaction précédente, dont la constante d'équilibre vaut : $K^\circ = 10^{+9,2}$
- La solution (S2) est qualifiée de solution tampon. Quelles sont les propriétés d'une telle solution ?

11 DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide, que l'on notera H_3A . Son diagramme de répartition en fonction du pH est donné ci-après. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

1) Identifier chacune des courbes.

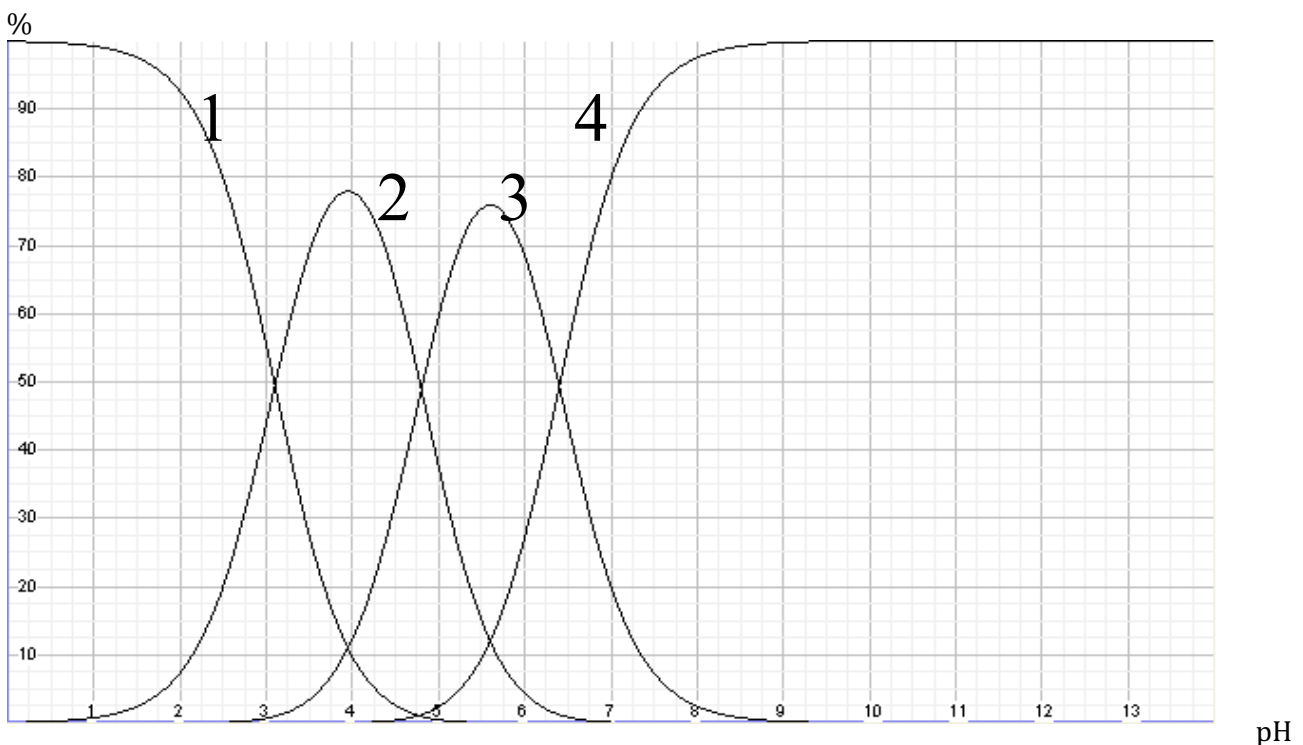
2) En déduire les constantes pK_{a_i} et K_{a_i} relatives aux trois couples mis en jeu ($i = 1,2,3$).

3) On prépare $V_0 = 250$ mL de solution en dissolvant dans de l'eau distillée $m_0 = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution à l'équilibre.

On introduit dans (S) quelques gouttes d'hélianthine. Une coloration rose apparaît, ce qui montre que le pH de la solution est inférieur à 3,1.

- Calculer la concentration apportée C_0 en acide citrique.
- D'après le diagramme de distribution, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans (S) ?
- Écrire l'équation de la réaction responsable du fait que la solution (S) soit acide.
- Déterminer par le calcul la concentration des espèces non négligeables dans (S), leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution. Vérifier graphiquement.
- Déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.

Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0



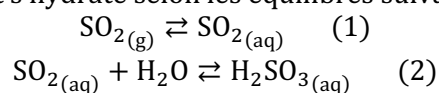
12 PLUIES ACIDES

L'eau de pluie est naturellement acide (pH voisin de 6), en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue l'une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

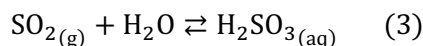
Pour modéliser l'effet de SO_2 sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient à l'intérieur duquel est maintenue une pression constante de dioxyde de soufre gazeux égale à $8,0 \cdot 10^{-8}$ bar.

SO_2 sera considéré comme un gaz parfait. La température est de $\theta = 25^\circ C$.

Le dioxyde de soufre se dissout et s'hydrate selon les équilibres suivants :



Pour la commodité des calculs, on considère comme négligeable la concentration de $\text{SO}_{2(\text{aq})}$, les équations (1) et (2) sont alors regroupées et l'équation (3) résultante est caractérisée par sa constante thermodynamique $K_3 = 1,25$:



1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse.

Données :

$$pK_1 = pK_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8 ; pK_2 = pK_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$$

2) Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme de prédominance précédent est assurément en concentration négligeable ?

3) En déduire l'équation chimique responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de H_2SO_3 .

4) Déterminer à partir de l'équilibre (3) la concentration de H_2SO_3 à l'équilibre. Calculer alors le pH de la solution aqueuse.

5) Vérifier l'hypothèse formulée au 2).

13 PRÉVISION D'UNE RÉACTION

On introduit 1,00 mmol de sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ dans une fiole jaugée de 100 mL, et on complète on trait de jauge en agitant régulièrement, pour que la dissolution soit complète et la solution homogène.

Les pK_a des couples intervenant dans cet exercice sont $pK_1 = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $pK_2 = 13,0$ pour le couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.

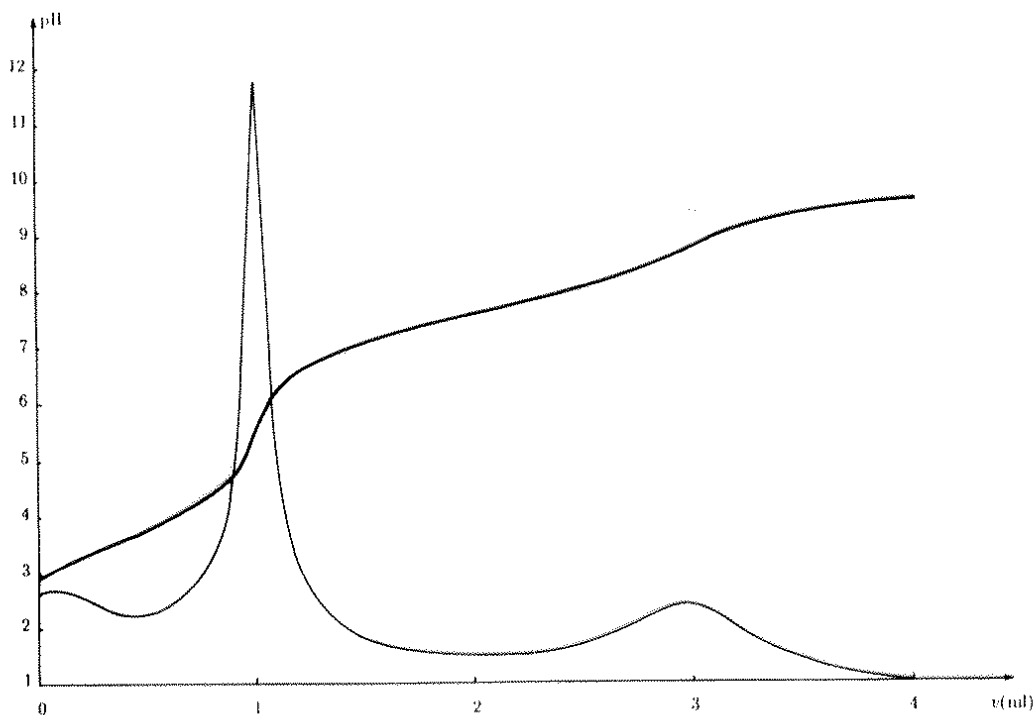
En s'appuyant sur un diagramme de prédominance pour raisonner, déterminer la composition d'équilibre de la solution aqueuse obtenue, ainsi que son pH prévisible.

On constate qu'en fait, quelle que soit la capacité de la fiole jaugée utilisée, la solution obtenue par dissolution de la même quantité de sulfure d'ammonium a toujours le même pH ! Comment peut-on expliquer ce phénomène ?

14 TITRAGE D'ACIDES FAIBLES PAR UNE BASE FAIBLE

On titre $V_0 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide formique (HCOOH) en concentration initiale C_1 et de l'acide hypochloreux (HClO) en concentration initiale C_2 , par du phénolate de sodium (PhONa) en solution aqueuse, à la concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne ci-dessous la courbe de titrage $\text{pH} = f(v)$, où v est le volume (en mL) de solution de phénolate de sodium versé. De plus, on a représenté $\text{pH}' = \frac{d\text{pH}}{dv}$ sur le même graphique.

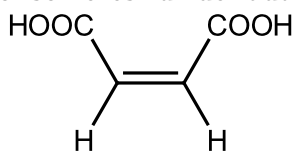


Le pK_a de l'acide hypochloreux est déterminé par ailleurs et vaut : $pK_2 = 7,5$.

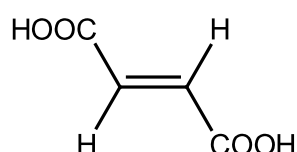
- 1) Écrire les réactions support de titrage. S'agit-il de titrages successifs ou simultanés ?
- 2) Déterminer C_1 et C_2 ainsi que le $pK_a = pK_1$ du couple acide formique/formiate.
- 3) Déterminer le $pK_a = pK$ du couple phénol/phénolate, en utilisant la valeur du pH mesurée en fin de titrage.
- 4) La courbe de titrage ci-dessus est en fait issue d'une simulation informatique. Pour quelle raison ce dosage serait-il très peu précis en pratique pour déterminer C_1 et C_2 ?

15 TITRAGE DES ACIDES MALÉIQUE ET FUMARIQUE

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique (noté $FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréo-isomères l'un de l'autre :



acide maléique



acide fumarique

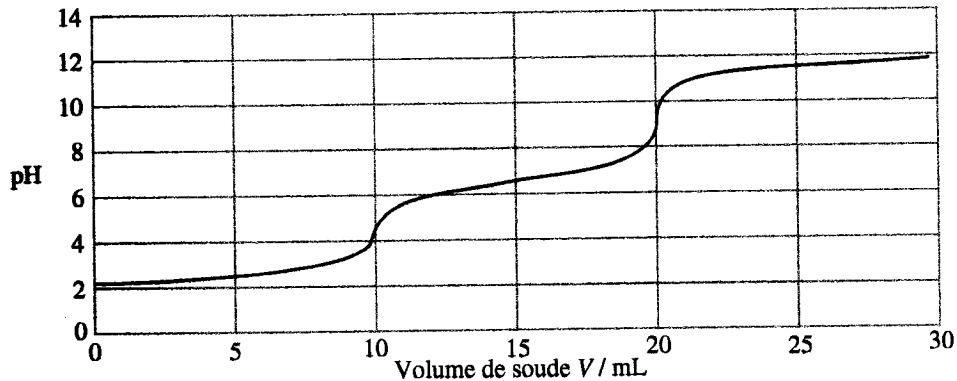
L'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents.

L'acide fumarique est un composé présent naturellement dans certains fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

Titration de l'acide maléique seul

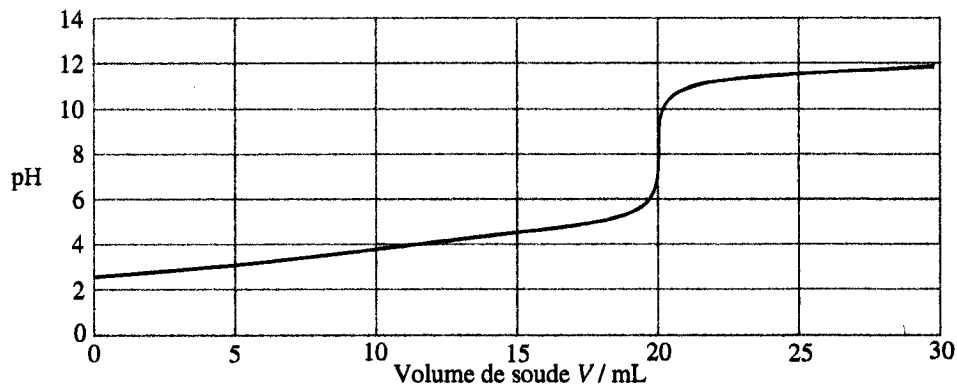
Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration c_0 inconnue à l'aide de soude de concentration $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un becher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'acide maléique est représentée ci-dessous.

- 1) Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration c_0 .
- 2) Évaluer très simplement pK_{a_2} (couple $MalH^-/Mal^{2-}$) à l'aide de cette courbe.
- 3) On donne : $pK_{a_1} = 1,8$ pour le couple $MalH_2/MalH^-$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle de pK_{a_2} ?



Titration de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est donnée ci-dessous :



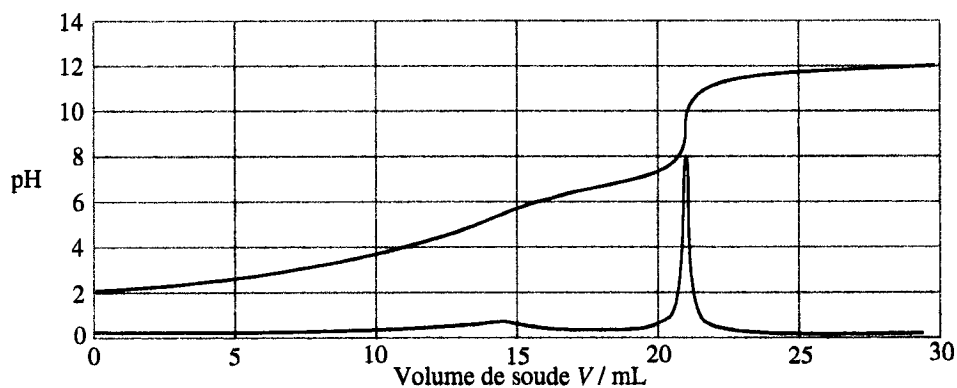
- 4) Interpréter cette courbe de titrage. Les valeurs des pK'_a successifs de l'acide fumarique sont : $pK'_{a_1} = 3,0$ et $pK'_{a_2} = 4,5$.

Titration d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration c_M et d'acide fumarique de concentration c_F est donnée ci-dessous. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum local pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL.

Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0$ mL et d'une solution de soude de concentration $c = 0,100$ mol·L⁻¹.

- 5) Déterminer les valeurs des concentrations molaires c_M et c_F en justifiant la méthode mise en œuvre.
- 6) Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer expérimentalement c_M et c_F ? Justifier.



Chapitre 3

16 PRÉCIPITATION DE CHLORURE DE PLOMB ?

On mélange deux solutions, l'une de nitrate de plomb, l'autre de chlorure de sodium, de telle sorte que les concentrations apportées dans le mélange soient :

- 1) $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^{-}} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 2) $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^{-}} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 3) $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^{-}} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sachant que le produit de solubilité du chlorure de plomb vaut $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$, déterminer l'état final pour chacun des trois cas (solution limpide ou présence d'un précipité, concentration des ions).

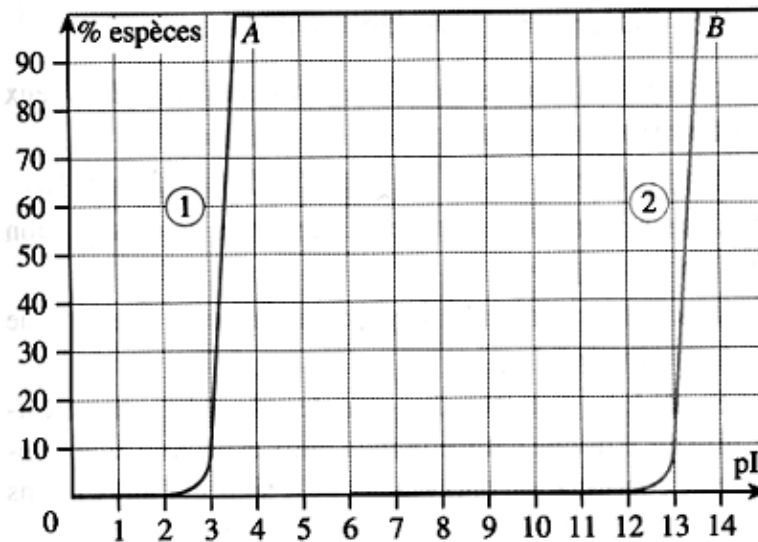
17 COMPÉTITION ENTRE PRÉCIPITÉS

L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.

En présence d'ions iodure, les ions Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions Hg^{2+} un précipité rouge-orangé.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution contenant des ions Hg^{2+} dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- 1) Que peut-on conclure de cette dernière observation ? Écrire l'équation de la réaction (R) qui modélise le phénomène.
- 2) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Pb^{2+} et Hg^{2+} , toutes deux à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $\text{pI} = -\log[\text{I}^{-}]$.
 - a) Identifier les deux courbes tracées (bien noter que les courbes 1 et 2 sont strictement égales à 100% à droite des points A et B respectivement).
 - b) Que représentent les points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 .
 - c) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (R).



18 QUELQUES CALCULS DE SOLUBILITÉ

- 1) Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans l'eau pure.
- 2) Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3) Calculer la solubilité de l'acétate d'argent dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 10,0$ et dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 3,0$; puis représenter l'évolution de la solubilité en fonction du pH.

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$
 $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

19 LE ZINC (II) EN SOLUTION AQUEUSE

Cet exercice est un grand classique. Connaître le comportement d'un cation métallique en solution aqueuse est essentiel en hydrométallurgie, afin de connaître le pH à choisir selon que l'on veut l'avoir en solution (pour une électrolyse ultérieure conduisant à l'obtention du métal) ou au contraire le précipiter, s'il s'agit d'une impureté à éliminer.

On considère un grand becher contenant 1,00 L d'une solution limpide, initialement à $\text{pH}=0,0$ et contenant une quantité $n = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Zn^{2+} .

On place les électrodes d'un pH-mètre dans la solution, puis on ajoute progressivement, sous agitation, de la soude avec une burette (on suppose la soude suffisamment concentrée pour qu'on puisse négliger la variation de volume).

À partir d'une certaine quantité de soude ajoutée, on observe l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Au fur et à mesure qu'on ajoute de la soude, la quantité de précipité devient, dans un premier temps, de plus en plus importante, puis le précipité se redissout progressivement.

La solution redevient limpide en milieu nettement basique.

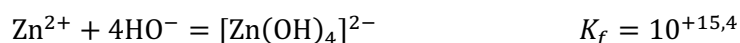
Interpréter les phénomènes observés et simuler la courbe $\log s = f(\text{pH})$, où s est la concentration totale en zinc dissous dans la solution.

Données :

- Le zinc(II) peut ici être se trouver dissous en solution sous deux formes : l'ion Zn^{2+} libre et un ion appelé ion **zincate**, noté $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. On a donc en tout point : $s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

- En milieu suffisamment acide, la concentration en ion zincate est négligeable.

Lorsque le milieu est suffisamment basique, l'ion zincate peut se former de manière quantitative, selon la réaction :



- On donne le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc : $pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,4$.
Ce solide ionique est qualifié d'hydroxyde amphotère.

20 TITRAGE D'UNE SOLUTION D'IONS CHLORURE PAR LA MÉTHODE DE MOHR

Exemple d'utilisation d'un précipité en tant qu'indicateur coloré.

On introduit dans un becher un volume $V_0 = 40,0$ mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Afin de vérifier la valeur de C_0 , cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

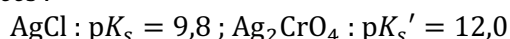
On considérera pour simplifier que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume apporté à la burette assez faible pour considérer que le volume dans le becher reste voisin de $V_0 = 40,0$ mL.

- 1) Écrire la réaction support de titrage.
- 2) Sachant qu'une goutte délivrée par une burette a environ un volume d'1/20^{ème} de millilitre, la réaction de titrage débute-t-elle dès la première goutte de nitrate d'argent versé (vérifier la condition de saturation en AgCl) ?
- 3) Calculer le volume équivalent V_e .

Afin de détecter expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes de solution incolore de chromate de sodium Na_2CrO_4 .

- 4) Sachant que les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent, calculer la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité rouge se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de détecter celle-ci avec précision.
- 5) En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisait au début du titrage une concentration $10 \times C_2$ de chromate de sodium ? une concentration $C_2/10$? Commenter.

Données :

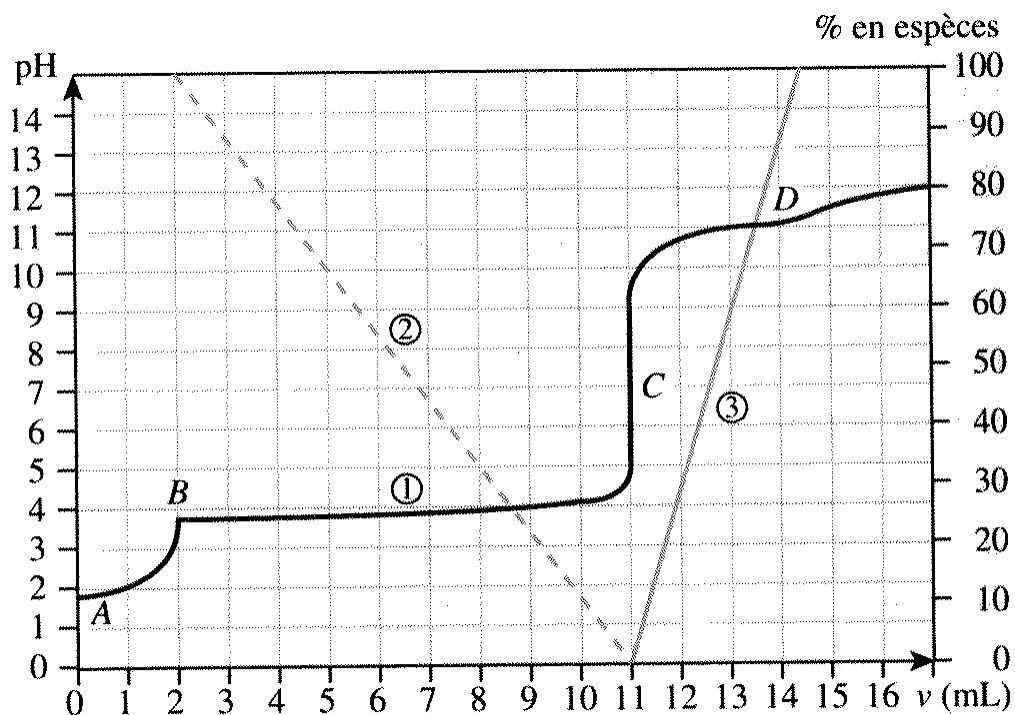


21 TITRAGE D'UNE SOLUTION ACIDIFIÉE D'ALUMINIUM (III)

Le document ci-après donne les graphes obtenus par simulation du titrage de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et du chlorure d'aluminium à la concentration C_2 par une solution de soude à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les courbes tracées représentent $\text{pH} = f(V)$ et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est à dire Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (ion aluminate).

- 1) Identifier chacune des courbes.
Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation chimique de la réaction support de titrage qui se produit.
- 2) En déduire C_1 et C_2 .
- 3) Déterminer $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$.



Chapitre 4

22 LE ZIRCONIUM EN SOLUTION AQUEUSE

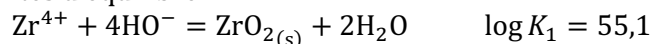
On demande dans cet exercice de tracer le diagramme potentiel-pH du zirconium en solution aqueuse et de l'utiliser pour discuter de la stabilité du métal au contact de l'eau.

Comme on s'intéresse au phénomène de corrosion du métal, on prendra pour concentration de tracé une valeur très faible : $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

$$E^\circ(\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}) = -1,44 \text{ V}$$

Constantes d'équilibre :



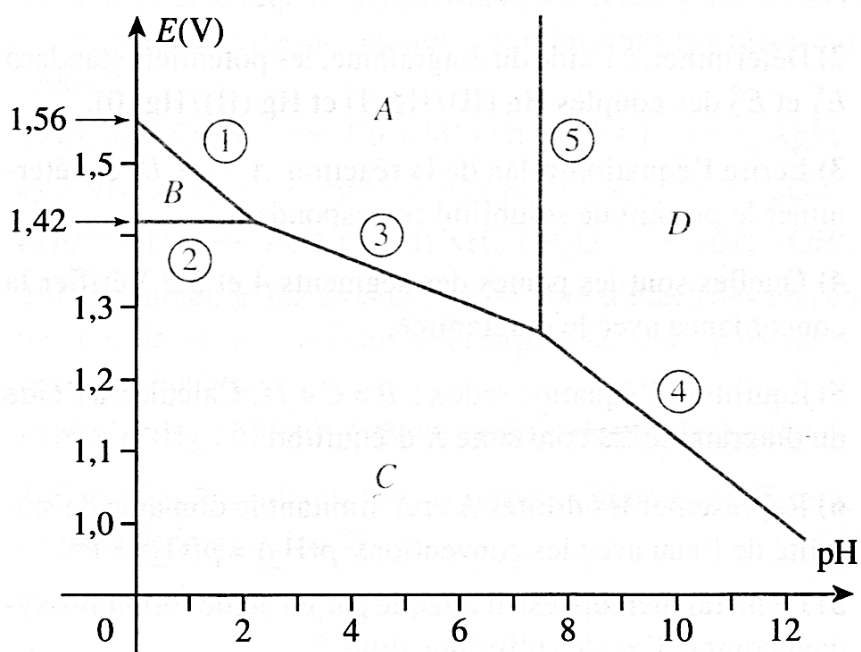
23 LECTURE DU DIAGRAMME $E = f(\text{pH})$ DE L'ÉLÉMENT CHLORE

Le document ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore à 25°C.

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration de tracé : $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- convention de frontière de prédominance : « égalité en atomes » ;

On ne considérera que les quatre espèces suivantes du chlore dissoutes en solution et on omettra l'indice « aq » : Cl_2 , HClO , ClO^- et Cl^-



- 1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D.
- 2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E°_1 et E°_2 des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.
- 3) Écrire l'équation caractérisant le couple A/D et déterminer la constante d'équilibre correspondante.
- 4) Quelles sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.
- 5) Équilibrer l'équation $B = A + C$ et calculer sa constante d'équilibre K° à l'aide des potentiels standard adaptés.
- 6) L'eau de Javel est un mélange équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Quel est son pH pour $c_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (dû à la réaction peu avancée de la base hypochlorite sur l'eau) ? En déduire le potentiel de la solution.
- 7) Il est fortement déconseillé d'acidifier de l'eau de javel (il est inscrit sur les bouteilles de ne pas les mélanger avec des détartrants qui contiennent, entre autres, de l'acide chlorhydrique). Justifier cette prescription en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.
- 8) Quand on ajoute de l'eau de javel à une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes $E - \text{pH}$ des éléments fer et chlore. Écrire l'équation de la réaction.
 Le diagramme potentiel-pH du fer est donné dans la partie « documents » de ce polycopié.

24 DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'URANIUM

Le diagramme potentiel-pH de l'uranium à 298 K pour une concentration des espèces en solution de $c_T = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ tient compte des espèces : $\text{U}_{(s)}$; $\text{U}_{(aq)}^{3+}$; $\text{U}_{(aq)}^{4+}$, $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}$; $\text{U}(\text{OH})_{3(s)}$; $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$.

Les droites en pointillés délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Données :

$$E^{\circ}(\text{U}_{(aq)}^{4+}/\text{U}_{(s)}) = -1,51 \text{ V}$$

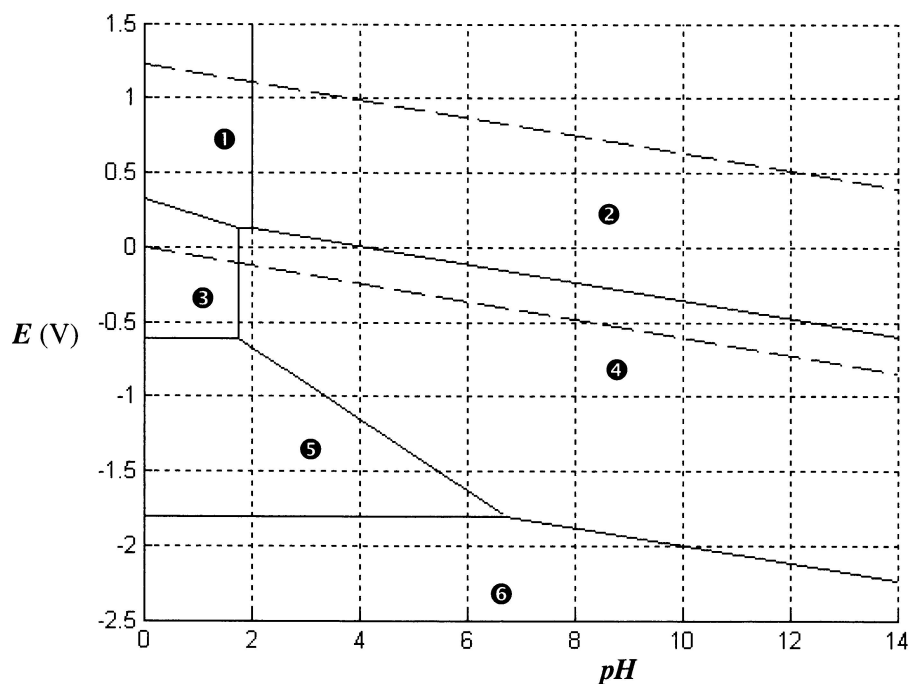
$$E^{\circ}(\text{U}_{(aq)}^{4+}/\text{U}_{(aq)}^{3+}) = -0,61 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}/\text{U}_{(aq)}^{4+}) = +0,33 \text{ V}$$

$$\text{p}K_{s1}(\text{U}(\text{OH})_{3(s)}) = 18,5$$

$$\text{p}K_{s2}(\text{U}(\text{OH})_{4(s)}) = 49,0$$

$$\text{p}K_{s3}(\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}) = 24,0$$

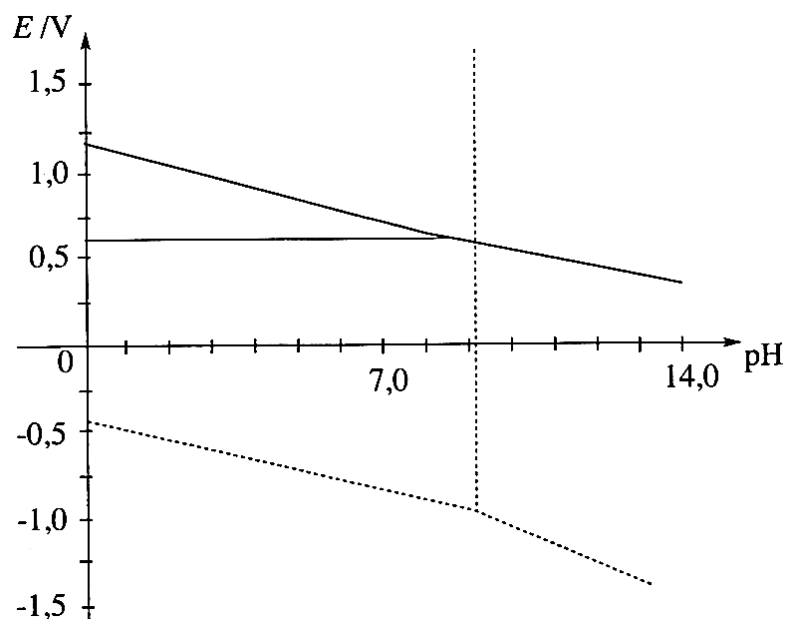


- 1) Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité.
- 2) Calculer le potentiel standard du couple $U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}$; retrouver ce résultat sur le diagramme.
- 3) Calculer le pH de la frontière verticale entre les domaines 1 et 2.
- 4) Déterminer les pentes des frontières 4/6 et 1/4.
- 5) L'uranium est-il stable en solution aqueuse ? Sinon, en quoi doit-il en principe se transformer, selon le pH de la solution ?
- 6) On ajoute de la soude à une solution initialement acide de $U_{(aq)}^{4+}$; que se passe-t-il ?
- 7) On ajoute de la soude à une solution initialement acide de $U_{(aq)}^{3+}$; que se passe-t-il ?

25 TITRAGE DE L'ION BOROXYDRURE

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ a été découvert par Schlessinger en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate $B(OCH_3)_3$ et l'hydruure de sodium NaH vers $260^\circ C$. Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydruure de lithium $LiAlH_4$ le rend plus commode d'emploi. On peut doser en retour les ions BH_4^- par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium. Le protocole est le suivant : on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium dans 80,0 mL de soude $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium KIO_3 . Après 10 minutes de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On prélève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium (KI, excès), puis on acidifie à $pH = 1$ avec $HCl \text{ } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le diiode apparu est dosé par les ions thiosulfate de concentration $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.

- 1) La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. Indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au bore fait intervenir les espèces BH_4^- , H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$. Le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces $I_{2(aq)}$, IO_3^- et I^- .



- 2) Écrire les équations des trois réactions intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.
- 3) Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

Données :

Masse molaire de NaBH_4 : $M = 37,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K et à $\text{pH} = 0$:

