

DEUG SM1

Module EF4 – Chimie en solution **CORRECTION**

Aucun document n'est autorisé

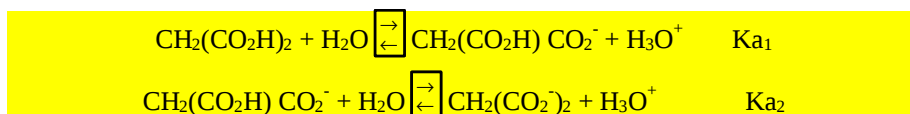
Dans tous les exercices, on confondra les grandeurs activité et concentration.

I – Acidimétrie : (/7)

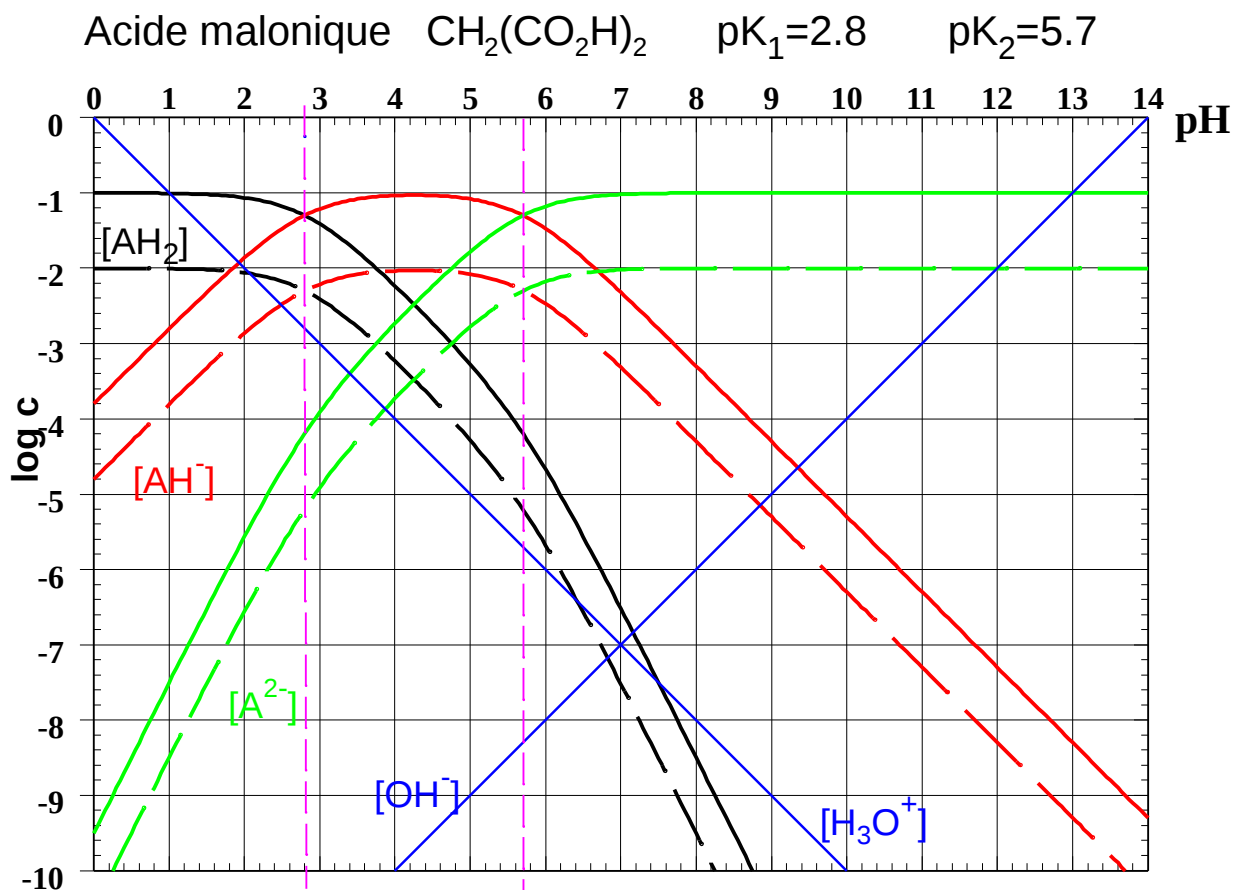
Le diagramme logarithmique des molarités (DLM) de l'acide malonique $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ est donné pour une concentration de 0,1M.

1°) Ecrire les équilibres acide-base de l'acide malonique dont les constantes d'acidité valent :

$\text{pK}_{a1} = 2,8$ $\text{pK}_{a2} = 5,7$



Identifier les courbes sur le DLM. Tracer les courbes pour les espèces H_3O^+ et OH^- .



2°) Déterminer le pH d'une solution 0,1M de cet acide

On utilisera les notations suivantes : $\text{AH}_2 = \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ $\text{AH}^- = \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2^-$ $\text{A}^{2-} = \text{CH}_2(\text{CO}_2^-)_2$

L'espèce prédominance est l'acide non dissocié AH_2 donc $\text{pH} < 2,8$

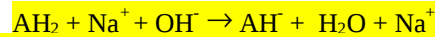
Les équations caractéristiques sont : E.N : $[\text{AH}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

C.M : $[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = C^0$

Sur le DLM, on voit que l'on peut négliger OH^- et A^{2-} devant AH^- : d'où $[\text{AH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ **pH = 1,9**

3°) On mélange 10 cm³ de solution d'acide malonique 0,1M et 10 cm³ de soude 0,1M. On complète à 100cm³.

- Ecrire la réaction de neutralisation. Quelles sont alors les espèces prédominantes et leur concentration ?



Les espèces prédominantes sont donc AH⁻ et Na⁺ avec les concentrations $[\text{AH}^-] = [\text{Na}^+] = \frac{0,1 \times 10}{100} = 0,01\text{M}$

- Calculer le pH de cette solution.

Les équations caractéristiques sont : E.N : $[\text{AH}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$

C.M : $[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = \text{C}^\circ = [\text{Na}^+]$

On obtient après réarrangement : $[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{AH}_2] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

La concentration étant 0,01M, il faut décaler les courbes correspondant à l'acide de 1 unité vers le bas (courbes en pointillés). Sur le DLM, on voit que l'on peut négliger OH⁻ devant A²⁻ et H₃O⁺ devant AH₂.

d'où $[\text{A}^{2-}] = [\text{AH}_2]$ et **pH = 4.2**

4°) Indiquer une méthode de préparation d'un litre de solution tampon de pH=6. On précisera les concentrations des espèces considérées.

Un solution tampon peut être préparée en mélangeant un acide et sa base conjuguée. On prendra ici le couple AH⁻/A²⁻ dont le pK_a vaut 5,7. les concentrations doivent vérifier la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} = 10^{0,3} = 2$$

On peut par exemple mélanger 0,1mole de NaAH avec 0,2 mole de NaA dans un litre d'eau

II – Préparation et utilisation du chlorure d'or III (/13)

L'or possède deux degrés d'oxydation +I et +III qui forment des complexes avec les ions chlorures suivant les équilibres :



1°) Désigner les espèces oxydantes présentes dans une solution d'acide nitrique. L'or est-il oxydable dans une telle solution ?

Les ions NO₃⁻ et H⁺ sont des oxydants.

$E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) < E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) < E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) < E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au})$ **L'or ne peut être oxydé**

2°) Le potentiel apparent en milieu chlorure du couples AuCl₄⁻/Au vaut :

$$E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 0,98\text{V}$$

Calculer le potentiel apparent du couple AuCl₂⁻/Au. L'or est-il oxydable dans une solution d'acide chlorhydrique ?

On écrit l'équation de Nernst du couple Au⁺/Au : $E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log[\text{Au}^+]$.

La concentration [Au⁺] est fixée par l'équilibre de complexation : $K_{D2} = \frac{[\text{Au}^+][\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]}$, d'où :

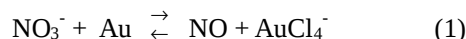
$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_{D2}[\text{AuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ - 0,06 \text{pK}_{D2} + 0,06 \log \frac{[\text{AuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

correspondant à la ½ réaction redox : $\text{AuCl}_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2 \text{Cl}^-$

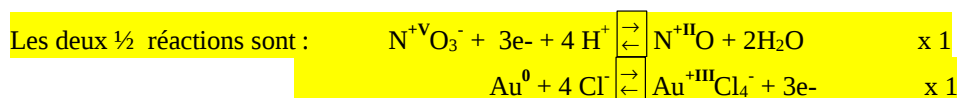
le potentiel apparent est : $E^\circ(\text{AuCl}_2^-/\text{Au}) = E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) - 0,06 \text{pK}_{D2} = 1,14\text{V}$

1,14V > E°(H₂/H⁺) et E°(AuCl₄⁻/Au) > E°(H₂/H⁺); l'or n'est pas oxydé en milieu HCl

3°) L'or est attaqué par de l'eau régale, un mélange d'acide nitrique concentré (1/3) et d'acide chlorhydrique concentré(2/3) selon la réaction :



a) Ecrire les 2 demi-réactions des couples rédox considérés et équilibrer la réaction (1).



b) Calculer sa constante d'équilibre. Qu'en pensez-vous ?

$$\Delta G^\circ = -nFE_{(fer)} = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{nF [E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au})]}{RT} = -2,3 \text{ soit } K = 0,1$$

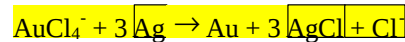
On voit que la constante d'équilibre est faible. Cependant comme NO gazeux est éliminé au cours de la réaction, l'équilibre peut être déplacé dans le sens de l'oxydation de l'or (règle de Lechatelier)

4°) Virage à l'or des photographies d'art

On réalise un bain avec une solution aqueuse de chlorure d'or III. On y trempe une photographie noir et blanc, le noir étant formé par des particules d'argent.

a) On observe la formation de chlorure d'argent. Ecrire la réaction correspondante et la justifier.

L'argent est oxydé par l'or pour former AgCl selon la réaction :



Le potentiel apparent du couple Ag/AgCl vaut : $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \log K_s = 0,22 \text{ V}$

On vérifie que : $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) < E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au})$. L'or peut donc oxyder l'argent en milieu chlorure.

b) Le chlorure d'argent est un sel qui a la propriété de noircir à la lumière. Il faut donc éliminer (par complexation) pour pouvoir conserver la photographie. L'agent complexant le plus couramment utilisé est le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui forme un complexe de formule $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ dont la constante de dissociation K_D vaut $10^{-13,46}$.

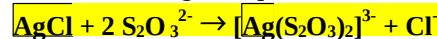
- Calculer la solubilité (en g/l) de AgCl dans l'eau.

On a l'équilibre : $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ avec la constante $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Soit s la solubilité de AgCl dans l'eau : $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$, $K_s = s^2$ soit $s = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$s = 1,4 \cdot 10^{-5} \times (107,87 + 35,45) = 0,002 \text{ g l}^{-1}$$

- Ecrire l'équation de dissolution de AgCl en présence d'ions thiosulfate



- Calculer la masse de AgCl que l'on peut dissoudre dans un litre de solution contenant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0,1M. On aura soin d'écrire les équations de conservation de la matière. Dans les calculs, on pourra négliger la concentration en ions Ag^+ libres.

Soit S la solubilité de AgCl en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M. Les équations de conservation de la matière sont :

$$[\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] = [\text{Cl}^-] = S$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 2[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] = C^\circ = 0,1 \text{ M}$$

Les équilibres de précipitation et de complexation donne les relations :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{et} \quad K_D = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}]}$$

En négligeant $[\text{Ag}^+]$, on obtient :

$$[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] = [\text{Ag}^+] \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{K_D} = S \quad \text{soit} \quad S^2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{K_D} = K_s \frac{(C^\circ - 2S)^2}{K_D}$$

En prenant la racine carrée, la relation se simplifie :

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{K_D} (C^\circ - 2S)} \Leftrightarrow S = \frac{C^\circ}{2 + \sqrt{\frac{K_D}{K_s}}} = 0,0497 \text{ M} \quad \text{soit} \quad S = 0,0497 \times (107,87 + 35,45) = 7,12 \text{ g l}^{-1}$$

données à 298K:

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}) = 0,96 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 \text{ V à pH}=0$$

$$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,42 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,68 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$$

$$pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$$

Masses molaires :

$$\text{Ag} : 107,87 \text{ g mole}^{-1}$$

$$\text{Cl} : 35,45 \text{ g mole}^{-1}$$

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ C}$$

$$R = 8,315 \text{ J K}^{-1}$$