

# Chimie des solutions

## Dosages directs

### Exercice 1 - Dosage des ions chlorure dans une solution nettoyante pour lentilles de contact

*Dosage direct, conductimétrie*

L'AOSEPT® était commercialisé il y a quelques années chez les opticiens et les pharmaciens pour le nettoyage et la décontamination des lentilles de contact.

La notice du produit indique que la solution aqueuse contient, entre autres, du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée à 3% en masse et du chlorure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) (0,85 g pour 100 mL de solution).

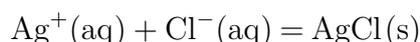
Les ions chlorures apportés par le chlorure de sodium sont dosés par titrage conductimétrie. Toutes les mesures sont effectuées à 25°C.

Mode opératoire :

- ▷ Dans un bécher, on introduit un volume  $V_1 = 10,0$  mL de solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  mol/L et 90 mL d'eau distillée.
- ▷ On plonge la cellule de conductimétrie dans la solution de nitrate d'argent obtenue.
- ▷ On ajoute à l'aide d'une burette graduée mL par mL, la solution commerciale d'AOSEPT®, en notant à chaque ajout la conductivité  $\sigma$  de la solution. On obtient un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl.

On négligera la variation de volume de la solution dans le bécher lors de l'ajout de la solution d'AOSEPT®.

L'équation associée à la réaction modélisant la transformation qui se produit au cours du titrage est :



La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut :  $K^\circ = 10^{9,8}$ .

La figure ci-après représente les valeurs de conductivité  $\sigma$  pour les différents volumes  $V$  de la solution commerciale d'AOSEPT® versés.

1. Exprimer  $K^\circ$  en fonction des concentrations des ions argent et chlorure à l'équilibre.
2. Justifier que la réaction soit totale.

3. Définir l'équivalence. À l'aide de la figure, déterminer le volume à l'équivalence  $V_E$ . Expliquer la démarche suivie.
4. Déterminer la concentration molaire  $C_0$  des ions chlorure dans la solution commerciale d'AOSEPT®), en expliquant comment sont exploités les résultats expérimentaux. En déduire la concentration massique du chlorure de sodium notée  $c_{m,2}$  dans la solution commerciale.
5. Exprimer la conductivité de la solution en fonction des concentrations des espèces chimiques adéquates et de leurs conductivités molaires ioniques. Expliquer alors la décroissance de la conductivité  $\sigma$  de la solution avant l'équivalence et son augmentation après l'équivalence.
6. Pour un tel produit, on peut considérer que le contrôle de qualité est satisfaisant si l'écart relatif entre la mesure effectuée et l'indication du fabricant est inférieur à 10 %. Les résultats correspondent-ils à ce critère ?

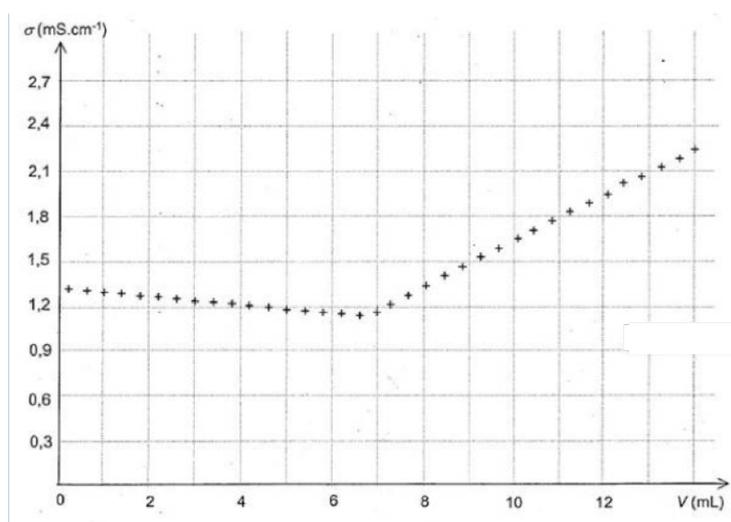


Figure - Evolution de la conductivité en fonction du volume versé

Données :

- ▷ masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) : Na (23), Cl (35)
- ▷ conductivité molaire ionique (en  $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) :  $\text{Na}^+$  (5),  $\text{Cl}^-$  (7,6),  $\text{Ag}^+$  (7,7),  $\text{NO}_3^-$  (7)

## Dosages indirects

### Exercice 2 - Dosage des ions chlorure dans une poudre de lait

*Dosage indirect*

On souhaite vérifier la teneur en ions chlorure dans une poudre de lait. Pour cela, on propose un dosage indirect qui utilise les ions argent  $\text{Ag}^+$ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions  $\text{Ag}^+$  et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cet exercice.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

- Première étape : Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions  $\text{Ag}^+$  pour former un précipité blanc de chlorure d'argent  $\text{AgCl(s)}$ .

- Deuxième étape : Dosage de l'excès d'ions  $\text{Ag}^+$  par une solution de thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$  (aq) +  $\text{SCN}^-$  (aq)) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent  $\text{AgSCN}$ (s).
- Troisième étape : Repérage de la fin de précipitation de  $\text{AgSCN}$ (s) grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de fer III, qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , un complexe de formule  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

**Protocole :** On dissout une masse  $m = 6,33$  g de poudre de lait dans  $V_S = 100$  mL d'eau tiède. On ajoute  $V_1 = 50$  mL de solution de nitrate d'argent à la concentration  $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> puis on procède à la minéralisation. Le milieu est rendu acide par ajout de  $V_2 = 10$  mL d'acide nitrique. On prélève  $V_0 = 50$  mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à  $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. La couleur « rose saumon » apparaît pour un volume  $V_{eq} = 20$  mL de thiocyanate d'ammonium versé.

1. Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?
2. Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.
3. La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à  $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>. En considérant que la concentration totale en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, calculer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?
4. Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume  $V_0 = 50$  mL, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse  $m = 6,33$  g de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en grammes d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg d'ions  $\text{Cl}^-$  dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

Données :

$$pK_s(\text{AgCl}) = 10 ; pK_s(\text{AgSCN}) = 12$$

Constante de dissociation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  associée à  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$  :  
 $K_d = 10^{-2}$

## Réactions acido-basiques

---

### Exercice 3 - Mise en solution de sulfure d'ammonium

On introduit  $n = 1,0$  mmol de sulfure d'ammonium solide  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (s) dans  $V = 100$  mL d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

1. Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.
2. En déduire que la solution ne peut être une solution contenant les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$ . Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
3. Calculer alors les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.
4. Déterminer le pH de la solution.

Données :  $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ ,  $pK_A(\text{S}^{2-}/\text{HS}^-) = 12,9$ ,  $pK_A(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}) = 7$

## Réactions de dissolution et précipitation

---

### SF 1 - Établir la dépendance de $s$ par rapport au pH \*\*

L'acétate d'argent  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  est un sel soluble dans l'eau dont le  $pK_s$  vaut 2,7.

Par ailleurs, l'ion éthanoate est une base faible appartenant au couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de  $pK_a$  égal à 4,8.

Trouver la relation entre  $s$ ,  $K_S$ ,  $K_A$  et  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ .

Pour un pH très faible, puis très élevé, comment peut-on simplifier cette expression ? En déduire l'allure de  $ps$  en fonction du pH.

### SF bis - Exprimer $s$ en fonction du pH en fonction de l'espèce acidobasique majoritaire

On reprend le SF précédent.

Retrouver les expressions simplifiées (en fonction de l'espèce acido-basique prédominante) directement.

### Exercice 4 - Solubilité du nitrite d'argent

Le nitrite d'argent  $\text{AgNO}_2$  est un solide qui se dissout en ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{NO}_2^-$ . Son produit de solubilité est  $K_s = 10^{-3,8}$ .

L'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  est une base faible dont l'acide conjugué est l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ . La constante d'acidité de ce dernier est  $K_a = 10^{-3,5}$ .

1. Écrire la réaction de dissolution du nitrite d'argent et la réaction de l'ion nitrite avec l'eau. Exprimer la solubilité  $s$  (en mol/L) en fonction des différentes concentrations.
2. Dans quel domaine de pH la forme basique  $\text{NO}_2^-$  est-elle prépondérante ? Déterminer dans ce cas la solubilité  $s$  de  $\text{AgNO}_2$ .
3. Déterminer la solubilité  $s$  lorsque la forme acide  $\text{HNO}_2$  est prépondérante, en fonction de la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des différentes constantes.
4. En déduire  $pS = -\log(s)$  en fonction du pH, et des constantes  $pK_s$  et  $pK_a$ . En donner une représentation graphique.
5. On prépare à  $\text{pH} = 0$  une solution contenant  $[\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2] = 0,10$  mol/L. Le pH est augmenté progressivement par ajout d'une base. A quel pH un précipité apparaît-il ?

### Exercice 5 - Influence du pH sur la solubilité

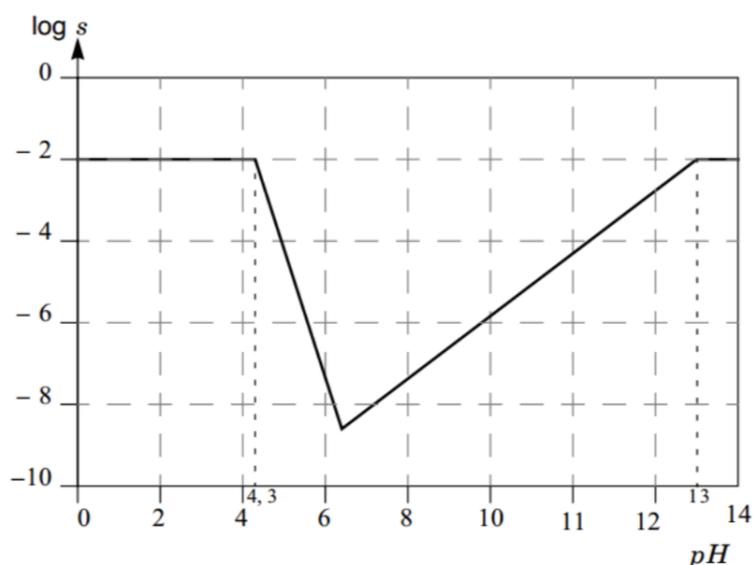
*Exercice difficile pour ceux qui veulent se tester*

En solution aqueuse, le cation  $\text{Cr}^{3+}$  (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  un précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  et un ion complexe  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . En solution, la solubilité de l'hydroxyde de chrome peut s'écrire :  $s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$  (par conservation de l'élément chrome).

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité (noté  $\log s$ ) en fonction du pH est donnée, pour une concentration totale  $c_0$  de chrome III sous toutes ses formes.

1. A une solution contenant des ions  $\text{Cr}^{3+}$ , de concentration  $c_0$ , on ajoute progressivement une solution de soude (suffisamment concentrée pour négliger la dilution). A l'aide du graphe, décrire ce que l'on observe.
2. Placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Préciser s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.

3. Quelle est la valeur de  $c_0$  ?
4. Définir le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et retrouver sa valeur.
5. Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'ion  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  par dissolution du précipité. Calculer sa constante d'équilibre.
6. Déterminer l'équation des deux portions de droite.
7. Retrouver les coordonnées du point d'intersection de ces deux droites.



## Oxydo-réduction et diagrammes potentiel-pH

### Exercice 6 - Pile Cuivre/Zinc

On construit la pile suivante (en milieu acide) : 1/2-pile 1 contenant le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  avec  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; 1/2-pile 2 : couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  avec  $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  On mesure la fém :  $e = 1,10 \text{ V}$  et on constate que l'électrode de cuivre est le pôle +.

1. Représenter la pile, et préciser le sens du courant, des électrons, des ions.
2. Donner les équations aux électrodes puis l'équation bilan.
3. Déterminer  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ .
4. Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
5. Quelle quantité d'électricité totale a été débitée si la pile fait 10 mL ? Pendant combien de temps si  $I = 1 \text{ A}$  ?

Donnée :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,34 \text{ V}$ .

### Exercice 7 - Diagramme E-pH de l'étain

Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté plus bas. Les espèces prises en compte sont  $\text{Sn}(\text{s})$ ,  $\text{SnO}_2(\text{s})$ ,  $\text{HSnO}_2^-(\text{aq})$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}(\text{aq})$ ,  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ . Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à  $c_0 = 1.10^{-3} \text{ mol/L}$ . Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

1. Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.

- Déduire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  et déterminer la pente de la droite AB.
- Retrouver par un calcul la valeur du pH en B. Qu'observe-t-on en ce point ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- Montrer que le couple  $\text{SnO}_2(\text{s})/\text{SnO}_3^{2-}(\text{aq})$  est un couple acide/base. Déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité  $K_a$  puis son  $\text{p}K_a$ , exprimés pour une réaction dans laquelle une mole de proton est échangée et donc éventuellement des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

Données :  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

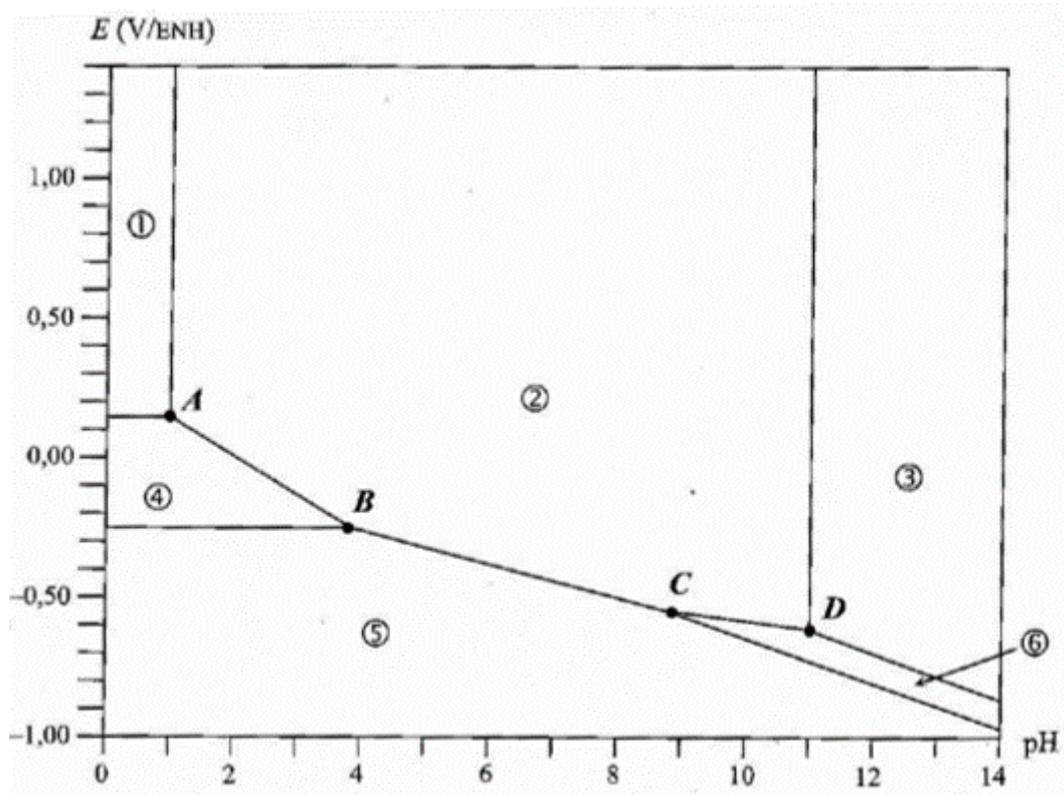


Diagramme potentiel-pH de l'étain

## Dosage indirect avec diagramme potentiel-pH : dosage de Winkler

Extrait Banque PT 2014

### 2. DOSAGE DU DIOXYGENE DISSOUS PAR LA METHODE DE WINKLER

Le dioxygène dissous est un composé essentiel à la vie de la faune aquatique. Dans le domaine de l'épuration de l'eau, il est indispensable pour assurer la dégradation biologique des matières polluantes. La concentration en dioxygène dissous est donc susceptible de fournir des renseignements utiles pour apprécier la qualité du traitement d'une eau résiduaire.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont fournies à 25°C.

#### 2.1. Diagrammes potentiel-pH

##### 2.1.1. Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (voir annexe)

Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse sont les suivantes :

- La concentration totale des espèces en solution contenant du manganèse vaut  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- Sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ; dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

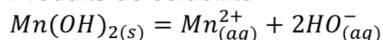
- $\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,060 \text{ V}$

- Potentiels standard

$$E^\circ_1 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,17 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(s)}) = -0,28 \text{ V}$$

- Produits de solubilité



$$K_{s1}$$



$$K_{s2} = 10^{-35,7}$$

- Produit ionique de l'eau

$$K_e = 10^{-14}$$

**Q7.** Attribuer les différents domaines du diagramme aux espèces suivantes :  $\text{Mn}_{(s)}$ ,  $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ .

**Q8.** Par lecture graphique, déterminer le produit de solubilité  $K_{s1}$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ .

**Q9.** A partir des valeurs des potentiels standard  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ , retrouver la valeur du potentiel standard  $E^\circ_3$  du couple  $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ . Comparer à la valeur obtenue par lecture graphique.

**Q10.** A partir de la relation de Nernst, déterminer la pente de la frontière entre  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ .

Le manganèse cristallise au-dessus de 1 352 K dans un réseau cubique. La compacité vaut 0,74.

**Q11.** Indiquer, en justifiant la réponse (avec ou sans calcul), si la structure est alors cubique centrée ou cubique à faces centrées.

Données :  $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$

$$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

##### 2.1.2. Diagramme potentiel-pH de l'eau

Sur les frontières, les pressions partielles des constituants gazeux sont choisies égales à  $P_{travail} = P^\circ = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

- Potentiels standard

$$E^\circ_4 = E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_5 = E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

**Q12.** Proposer des équations d'oxydoréduction pour les deux couples de l'eau ; établir les équations des frontières et construire le diagramme potentiel-pH. Faire figurer clairement sur celui-ci les domaines de stabilité des espèces mises en jeu.

**2.2. Dosage du dioxygène dissous dans une eau d'épuration**

Le dioxygène dissous est dosé par la méthode de Winkler :

- **1<sup>ère</sup> étape :** Dans un erlenmeyer de 500 mL, introduire environ 400 mL de l'eau à analyser et un barreau aimanté. Ajouter aussitôt 4,0 g de chlorure de manganèse (II) (dissocié en solution sous forme d'ions  $Mn_{(aq)}^{2+}$  et d'ions  $Cl_{(aq)}^-$ ), puis 1,4 g de pastilles d'hydroxyde de sodium pour rendre le milieu basique. Remplir à ras bord avec l'eau à analyser. Boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 mn.

**Observation :** Il se forme un solide brun dans l'erlenmeyer.

**Q13.** Indiquer sous quelle forme se trouve le manganèse (II) en milieu basique avant oxydation par le dioxygène dissous. Préciser la nature du précipité brun formé après oxydation par le dioxygène dissous  $O_{2(aq)}$ . En déduire une équation pour la réaction d'oxydoréduction.

**Q14.** Justifier à partir des diagrammes potentiel-pH le choix d'un *pH* basique.

- **2<sup>ème</sup> étape :** Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à pH acide.  
**Observation :** Le précipité se dissout.

**Q15.** Proposer une équation pour la réaction de dissolution du précipité.

**Q16.** Expliquer le choix d'une solution concentrée pour l'acide sulfurique.

- **3<sup>ème</sup> étape :** Ajouter sous agitation 6,0 g d'iodure de potassium (dissocié en solution sous forme d'ions  $I_{(aq)}^-$  et  $K_{(aq)}^+$ ).  
**Observation :** La coloration brune disparaît et on obtient une solution limpide de couleur jaune orangé, teinte caractéristique du diiode  $I_{2(aq)}$ .

- Potentiels standard

$$E^{\circ}_3 = E^{\circ}(Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_6 = E^{\circ}(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-) = 0,62 \text{ V}$$

**Q17.** Ecrire la réaction d'oxydoréduction qui a lieu et vérifier qu'elle est quantitative en calculant sa constante d'équilibre.

- **4<sup>ème</sup> étape :** Doser un volume  $V_0 = 50,0$  mL de la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium (dissocié en solution sous forme d'ions  $S_2O_{3(aq)}^{2-}$  et  $Na_{(aq)}^+$ ) de concentration  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , en utilisant de l'empois d'amidon ou du thiodène comme indicateur coloré.

**Résultat :** Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est égal à  $V_{eq} = 20,0$  mL.

- Potentiel standard

$$E^{\circ}_7 = E^{\circ}(S_4O_{6(aq)}^{2-}/S_2O_{3(aq)}^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

**Q18.** Proposer une équation pour la réaction de dosage entre le diiode  $I_{2(aq)}$  et les ions thiosulfate  $S_2O_{3(aq)}^{2-}$ .

**Q19.** Exploiter le volume équivalent pour établir successivement :

- la quantité de diiode  $n_{I_2}$  titrée lors de la 4<sup>ème</sup> étape ;
- la quantité  $n_{Mn^{3+}}$  d'ions manganèse (III) présents à l'issue de la 2<sup>ème</sup> étape (les ions iodure étant en excès dans la 3<sup>ème</sup> étape) ;
- la quantité  $n_{Mn(OH)_3}$  d'hydroxyde de manganèse (III) présent à l'issue de la 1<sup>ère</sup> étape.
- La concentration molaire  $C_0$  de dioxygène dissous dans l'eau d'épuration (le dioxygène étant le réactif limitant dans la 1<sup>ère</sup> étape).

ANNEXE – DIAGRAMME  $E = f(\text{pH})$  SIMPLIFIE DU MANGANESE

