

Corrigé de l'Épreuve de Chimie des Solutions

I - Analyse d'une eau de consommation courante :

1) Ions Ca^{2+} et Mg^{2+} : $d = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) \cdot 10^{-4}$. Mesure par dosage complexométrique par EDTA en milieu alcalin avec indicateur coloré NET.

2) Ions CO_3^{2-} et HCO_3^- : origine, dissolution de CO_2 atmosphérique et solubilisation de CaCO_3 en milieu naturel.

3) $V_1 =$ Volume d'acide fort versé.

- Pour $V_1=0$ on a un mélange équimolaire de CO_3^{2-} et HCO_3^- donc $\text{pH} = \text{p}K_{A2} = 10,3$.

- Dosage : 1^{ère} étape $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

Nombre de moles : $C_1 V_1 \quad C_0 V_0 \quad C_0 V_0$

- 1^{ère} équivalence : $C_1 V_{e1} = C_0 V_0$ d'où $V_{e1} = C_0 V_0 / C_1$

A la 1^{ère} équivalence, on a une solution de HCO_3^- ampholyte : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 8,35$.

- 2^{ème} étape du titrage : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

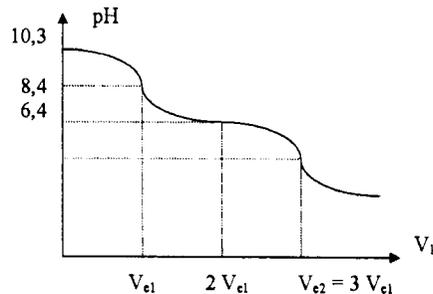
Nombre de moles : $2 C_0 V_0 \quad (C_1 V_1 - C_0 V_0)$

2^{ème} équivalence : $2 C_0 V_0 = C_1 V_{e2} - C_0 V_0$ donc $V_{e2} = 3 C_0 V_0 / C_1 = 3 V_{e1}$

A la 2^{ème} équivalence, on a une solution de CO_2 acide faible de concentration $C = 2 C_0 V_0 / (V_0 + V_{e2})$.

Donc $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}C)$.

- Pour $V_1 = (V_{e1} + V_{e2}) / 2 = 2 C_0 V_0 / C_1$ On a un mélange équimolaire de CO_2 et HCO_3^- , donc $\text{pH} = \text{p}K_1 = 6,4$.



4) Voir ci-dessous : $C_0 = C_1 V_{e1} / V_0$.

II- Pluies acides :

1) H_2SO_3 acide sulfureux, HSO_3^- ion hydrogénosulfite, SO_3^{2-} ion sulfite

2) $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ $[\text{H}_2\text{SO}_3] = k_{S02} P_{S02} = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (constante)

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$ $[\text{HSO}_3^-] = k_{S02} P_{S02} K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ $[\text{SO}_3^{2-}] = k_{S02} P_{S02} K_{A1} K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

3) On ne considère que la première acidité $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-]$ avec $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = C$ (constante) d'où $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}C) = 2,7$.

4) $s = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = k_{S02} P_{S02} (1 + K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$.

A 298 K, $\text{pH} = 2,7$ d'où $s = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $p_s = 2,66$.

Si on ajoute une base, pH diminue et s augmente.

5) H_2SO_3 , $n(S) = + \text{IV}$. SO_3^{2-} , $n(S) = + \text{VI}$; $\text{SO}_4^{2-} + 2 e^- + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ_1 = 0,17 \text{ V}$

6) $\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+ = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ_2 = 2,07 \text{ V}$.

O_3 est un oxydant puissant. Formellement, la structure électronique de O_3 peut être comparée à celle de SO_2 : le nombre d'oxydation est +IV pour l'atome O central et -II pour les deux atomes O terminaux. Dans la réaction redox l'oxygène central (+IV) et un des oxygène terminaux (-II) passent au nombre d'oxydation 0 (O_2) ce qui correspond à une réduction à 2 e⁻.

7) $\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g})$; $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1 = -2 F (E^\circ_2 - E^\circ_1) = -R T \ln K$ d'où $\log K = 2 (E^\circ_2 - E^\circ_1) / 0,06 = 63,3$; $K = 2 \cdot 10^{63}$.

$\text{O}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g})$; $K' = K / k_{O3} = 2 \cdot 10^{62}$.

Conclusion : en phase sèche ou humide, l'ozone oxyde le dioxyde de soufre en acide sulfurique responsable des pluies acides.

III - Complexations compétitives :

1) $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$

état initial : $C_1 V_1 \quad C_2 V_2$

$C_1 V_1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $C_2 V_2 = 15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$;

le thiosulfate est en excès, donc dans l'état final $[\text{Ag}^+] \sim 0$

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = (15 - 2 \cdot 4) \cdot 10^{-4} / 50 \text{ mL} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 4 \cdot 10^{-4} / 50 \text{ mL} = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

De l'expression de β_1 on déduit $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$

2) La formation de $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ est la réaction prépondérante : $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$

Hg^{2+} est en excès, donc dans l'état final $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \sim 0$

On a alors : $[\text{Hg}^{2+}] = (20 - 15/2) \cdot 10^{-4} / 100 \text{ mL} = 12,5 \text{ mM}$

$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] = (15/2) \cdot 10^{-4} / 100 \text{ mL} = 7,5 \text{ mM}$

De l'expression de β_2 on déduit $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$

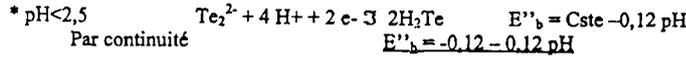
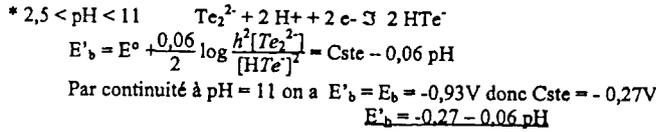
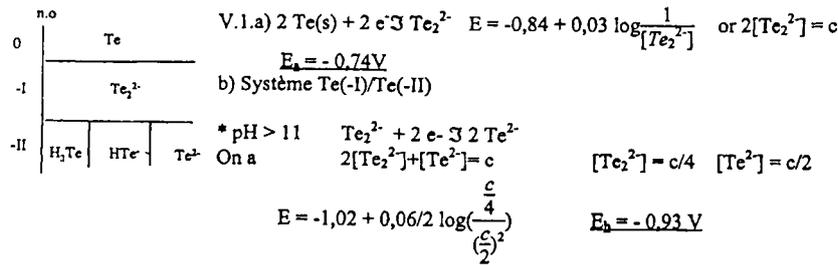
De plus $[\text{Ag}^+] \sim 4 \text{ mM}$ (Ag^+ n'est pas complexé)

d'où $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] (\beta_1/\beta_2) ([\text{Ag}^+]/[\text{Hg}^{2+}]) = 7,6 \cdot 10^{-16} \text{ mM}$

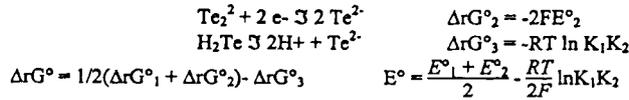
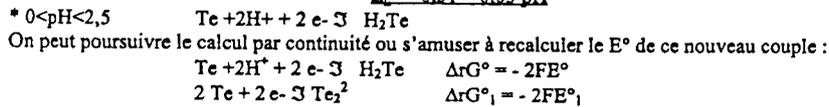
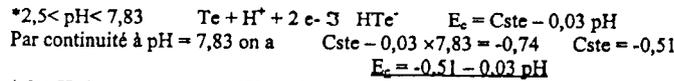
IV - Les Tellures

Cf ci-dessous

V. Les Tellurures

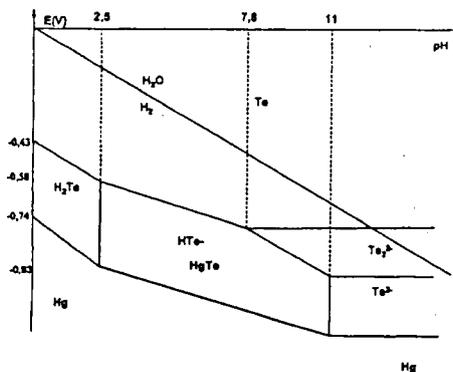


On constate que $E_a = E'_b$ lorsque $-0,74 = -0,27 - 0,06 \text{ pH}$, c.à.d. pour $\text{pH} = 7,83$. Donc Si $\text{pH} < 7,83$, les ions Te_2^{2-} ne sont pas stables et se dismutent. Il faut donc alors envisager le système Te(s)/Te(-II) :



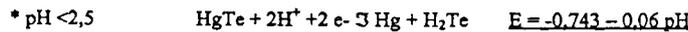
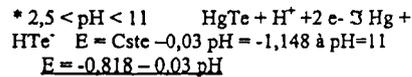
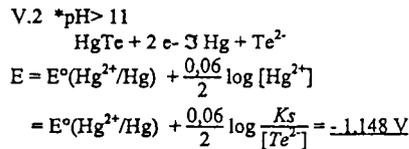
$$E^\circ = \frac{E^\circ_1 + E^\circ_2}{2} + \frac{0,06}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = -0,525 \text{ V}$$

Donc $E'_c = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{Te}]}{[\text{HTe}^-]^2} = -0,525 - 0,03 \log [\text{H}_2\text{Te}] - 0,06 \text{ pH}$ $E'_c = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$



c) D'où le diagramme

d) Te_2^{2-} n'est stable qu'en milieu très basique. Il se dismute si le pH diminue et par ailleurs il réduit l'eau.



D'où les droites reportées sur le diagramme.

V.3. A pH très basique, on met en présence Hg et Te_2^{2-} . Il y a réaction rédox selon :

