

## D.S. Chimie des solutions (2h)

Utilisation de la calculatrice autorisée. Aucun autre document autorisé

Si vous constatez une erreur dans l'énoncé, signalez la dans votre copie, et continuez de composer, en justifiant les initiatives que vous avez dû prendre pour la suite.

Les parties sont indépendantes.

### Questions préalables :

1. a. Quel est le lien entre l'activité et la concentration d'une espèce chimique en solution ? Dans quel cas peut-on assimiler l'un à l'autre ?  
b. Dans quels cas l'activité d'une espèce chimique est égale à 1 ?
2. a. Qu'est-ce qu'une électrode de référence ? Quelle utilité, en pratique ?  
b. Décrire précisément l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH).  
c. Citez une autre électrode de référence que l'ESH

### Partie I : Chimie du fer et du cyanure en solution

L'acide cyanhydrique, encore appelé acide prussique, possède une forte odeur d'amande. Il est soluble dans l'eau et extrêmement toxique puisque 50 mg suffisent à entraîner la mort d'un être humain. Sa base conjuguée, moins dangereuse, peut donner de nombreux complexes colorés et particulièrement stables, en particulier avec le fer. Rappelons qu'en milieu biologique, la formation de tels complexes bloque l'oxygénation des cellules. Cette partie envisage la préparation d'une solution aqueuse de complexes du fer et du cyanure.

Selon le degré d'oxydation du fer, ces complexes trouvent de nombreuses applications :

- avec le fer(II), ils sont utilisés en œnologie pour éliminer les traces de métaux des vins rosés et blancs, ou comme additif alimentaire (E536), notamment pour le sel de cuisine.
- avec le fer(III), ils sont utilisés en photographie argentique comme affaiblisseur de l'image (teinte sépia) en exploitant ses propriétés oxydo-réductrices.

Ces complexes peuvent également servir à la synthèse de pigments célèbres comme le bleu de Prusse, doté de propriétés complexantes très efficaces pour éliminer le césium 137, un élément radioactif, du corps humain. Le bleu de Prusse a ainsi pu être utilisé après des accidents nucléaires comme celui de Fukushima en 2011.

#### Données :

Dans les conditions du problème, la pression totale est  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

Les solutions sont préparées sous atmosphère de diazote pour s'affranchir de la présence de dioxygène.

On fournit les données suivantes :

- Constante d'autoprotolyse de l'eau :  $pK_e = 14$
- Constante d'acidité de l'acide cyanhydrique :  $pK_a = 9,3$
- Produit de solubilité :
  - $\text{Fe(OH)}_2$  :  $pK_{s1} = 15$
  - $\text{Fe(OH)}_3$  :  $pK_{s2} = 38$
- Constante globale de formation de complexe :
  - $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  :  $\log(\beta_1) = 24$
  - $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  :  $\log(\beta_1) = 31$
- Potentiel standard d'oxydoréduction :

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  :  $E^\circ 1 = -0,44 \text{ V}$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :  $E^\circ 2 = 0,77 \text{ V}$

$\text{H}^+/\text{H}_2$  :  $E^\circ 3 = 0 \text{ V}$

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E^\circ 4 = 1,23 \text{ V}$

- Applications numériques :

$RT \ln 10 / F = 0,06$

$\log(2) \approx 0,3$

$\log(3) \approx 0,5$

$\log(4) \approx 0,6$

$\log(5) \approx 0,7$

## Dissolution de KCN

I.1. Donner la définition d'un acide et d'une base de Brønsted. A quelle condition un acide peut-il être considéré comme fort dans l'eau ?

I.2. Comment qualifier les propriétés acides d'une part et basiques d'autre part du couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  ?

I.3. En supposant qu'une espèce A est négligeable devant une espèce B dès que  $[A] < 10 [B]$ , déterminer les domaines de pH de prédominance des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ . Ces domaines de pH

permettront de négliger l'autoprotolyse de l'eau devant les autres réactions chimiques dans le cas d'une solution d'acide ou de base.

I.4. Calculer le nombre de moles  $n$  du sel KCN totalement soluble à dissoudre dans un litre d'eau pure pour obtenir une solution de  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . Comment s'appelle une telle solution et quelles sont ses propriétés ?

I.5 On dissout à présent une quantité  $n_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  mol de KCN dans un litre d'eau pure. Calculer le pH de la solution (solution  $S_0$ ). Vérifier l'ensemble des approximations et donner les concentrations de tous les ions en solution ainsi que  $[\text{HCN}]$ .

## Dissolution du fer

I.6. Déterminer l'expression du potentiel standard d'oxydoréduction  $E^\circ_5$  du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  en fonction de  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ . On prendra comme résultat numérique  $E^\circ_5 = -0,04$  V.

I.7. Une attaque par l'acide chlorhydrique d'une quantité  $n_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de fer métallique est réalisée en milieu aqueux. On obtient 1 litre d'une solution ( $S_1$ ) jaune, de pH égal à 1, où le fer a été totalement dissous.

a) Calculer le pH d'apparition des précipités d'hydroxydes de fer(II) et de fer(III) pour une concentration en espèce soluble  $C_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Compte-tenu des domaines d'existence de ces précipités, que peut-on conclure sur la nature de l'espèce soluble majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution ( $S_1$ ) ?

b) Quelles réactions sont susceptibles de se produire lors de l'attaque du fer métallique par l'acide chlorhydrique (on écrira ces réactions pour une mole de fer) ? S'accompagnent-elles d'un dégagement gazeux ? Si oui, préciser sa nature.

c) On donne  $0,44/0,03 = 14,7$ . Calculer les grandeurs pK associées aux constantes d'équilibre des réactions précédentes. En déduire l'espèce aqueuse majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution ( $S_1$ ).

I.8. La solution ( $S_1$ ) est portée à un pH de 11 sans variation de volume (solution ( $S_2$ )) et perd sa coloration. Que peut-on dire de la concentration totale en espèce soluble du fer dans cette solution ( $S_2$ ) ? Sous quelle forme se trouve l'élément fer ?

## Mélange des solutions issues de KCN et du fer

I.9 On ajoute progressivement à la solution précédente ( $S_2$ ), la solution cyanhydrique ( $S_0$ ) préparée au I.5. On obtient une solution ( $S_3$ ) jaune de volume final égal à 2 litres, exempte de tout précipité.

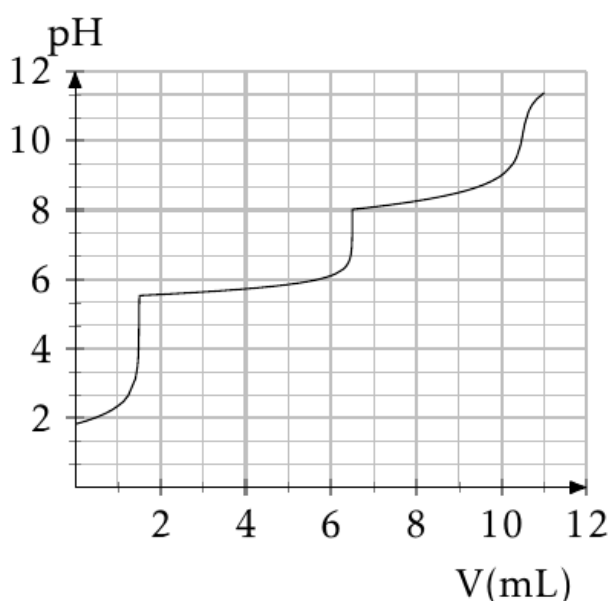
a) Ecrire la réaction prépondérante qui se produit lors de ce mélange et calculer sa constante d'équilibre. Donner le nom de la nouvelle espèce soluble du fer formée (responsable de la coloration de la solution).

b) Déterminer le pH de la solution ( $S_3$ ).

I.10 Déterminer l'expression du potentiel standard  $E^\circ$  du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Calculer et commenter sa valeur.

## Partie II Dosage d'un mélange de cation en milieu acide

Le graphe ci-dessous représente le dosage de  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution, mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de concentration  $C_1$ , de nitrate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_2$  et de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_3$  par de la soude à  $C_s = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup>. Un test préliminaire, effectué en tube à essai sur la solution, montre que, lors de l'ajout de la soude, le premier précipité qui se forme a une couleur bleue (caractéristique du précipité d'hydroxyde de cuivre (II)) le second étant brun (couleur du précipité d'hydroxyde d'argent).



II.1. Identifier les différentes parties du graphe, et en déduire les concentrations  $C_1$ ,  $C_2$ , et  $C_3$ .

II.2 A partir de points bien choisis sur le graphe, déterminer  $K_{s1}$  et  $K_{s2}$ , les produits de solubilité des hydroxydes de cuivre et des hydroxydes d'argent.

II.3 Dans 10,0 mL de solution de nitrate de cuivre à  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, on introduit sans variation de volume,  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol d'hydroxyde d'argent, et on agite. Déterminer la composition finale du système, et son pH.

## PARTIE III Diagramme potentiel-pH du chrome

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est fourni à la page suivante. Les espèces considérées sont  $\text{Cr}_{(s)}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3_{(s)}$ . On y a superposé les droites correspondant aux deux couples de l'eau. Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

III.1. En justifiant votre raisonnement, attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6. Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

III.2 Etablir l'équation de la frontière entre  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3_{(s)}$ .

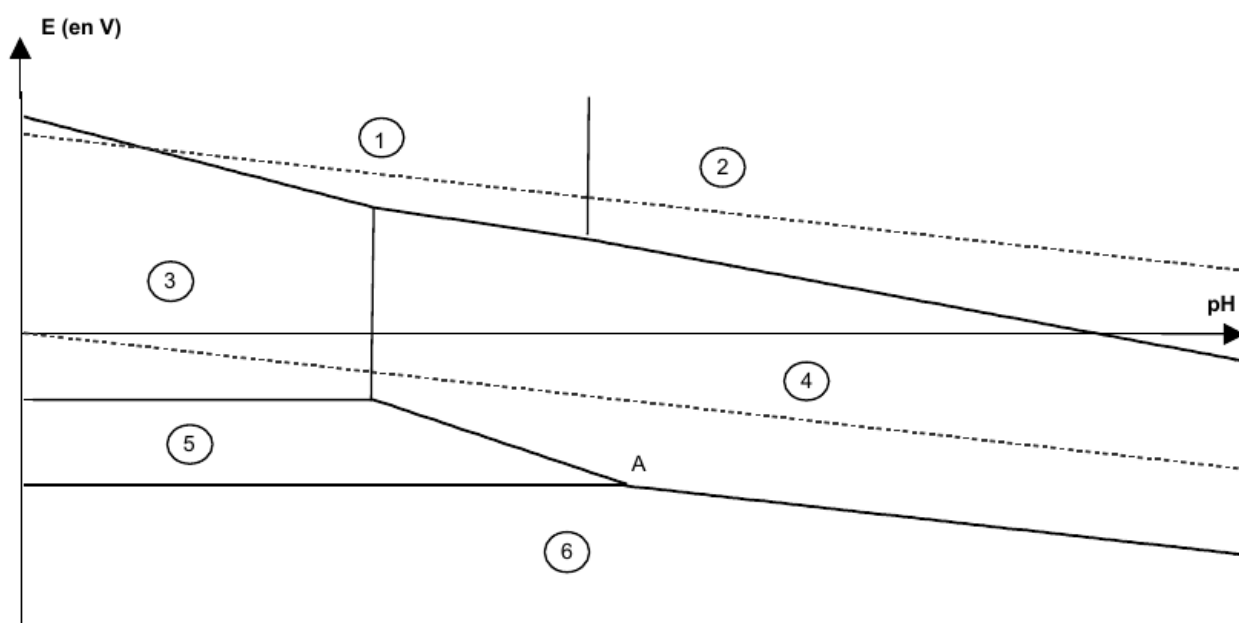
III.3 A partir des données, établir l'équation de la frontière entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3_{(s)}$  et  $\text{Cr}^{2+}$ .

III.4. Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3_{(s)}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.

III.5. Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Écrire la réaction correspondante.

III.6 On constate expérimentalement que le chrome métal ne réagit pas avec l'eau dans un vaste domaine de pH. Expliquez ce phénomène en vous appuyant sur la lecture du diagramme E-pH.

III.7 Écrire la réaction du dichromate de potassium  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur l'eau. À quelle condition sur le pH les solutions de dichromate de potassium sont-elles stables (aucun calcul n'est attendu) ? En pratique, on utilise parfois au laboratoire des solutions qui n'obéissent pas à cette condition ; expliquez pourquoi ceci est possible.



Données pour la partie III : (À 298 K)

$RT \ln 10 / F = 0,06$

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH = 0

| Couple           | $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr(s)}$ | $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ | $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| $E^\circ$ (en V) | - 0,91                          | -0,41                             | 1,33  | 1,23   |

$\text{pKs} (\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}) = 31,0$

Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14,0$

- FIN -