

D.S. Solution aqueuse révision - Corrigé

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.

Partie I : Le nickel

Les potentiels standard sont indiqués à 25° C .

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$	$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$	
autoprotolyse de l'eau $pK_e = 14$	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
Rayons atomiques :	<i>Ni</i> : 125 pm	<i>Cu</i> : 128 pm
Températures de fusion sous $P = 1 \text{ bar}$	<i>Ni</i> : 1453° C	<i>Cu</i> : 1083° C
Masses molaires :	<i>Ni</i> : 58,7 g · mol ⁻¹	<i>B</i> : 10,8 g · mol ⁻¹
Enthalpies standard de fusion (les valeurs sont données à la température de fusion sous $P = 1 \text{ bar}$)	<i>Ni</i> : 17,48 kJ · mol ⁻¹	<i>Cu</i> : 13,26 kJ · mol ⁻¹
<i>Cu</i> et <i>Ni</i> sont totalement miscibles à l'état liquide.		

La figure 1, en annexe, donne le diagramme E-pH du nickel, tracé en traits pleins. Ce diagramme est établi à 25°C, en prenant en compte uniquement les espèces suivantes : Ni, Ni(OH)₂, Ni₃O₄, Ni₂O₃, NiO₂, Ni²⁺, et HNiO₂⁻.

A l'exception des ions, toutes ces espèces sont solides. La convention adoptée pour le tracé des frontières est la suivante : la concentration globale des espèces dissoutes est prise égale à $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Sur la même figure, sont portées en traits pointillés les droites correspondant aux couples de l'eau : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .

A. Diagramme E-pH du Nickel

I.1 Les différents domaines du diagramme sont numérotés de I à VII. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité, et justifiant votre réponse.

I $\text{Ni}(\text{O})_2$ (d.o. le + élevé +IV)	IV Ni_2O_3 (d.o. +III)
II Ni^{2+}	V Ni_3O_4 (oxyde mixte)
III $\text{Ni}(0)$ forme la plus réduite	VI $\text{Ni}(\text{OH})_2$
VII HNiO_2^- (d.o. +II, forme la plus basique – erreur dans l'énoncé)	

I.2 Déduire du diagramme la valeur du potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni , ainsi que la valeur du produit de solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

La droite horizontale qui sépare les domaines II et III a pour équation (d'après la loi de Nernst, à 25°C) :

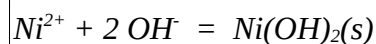
$$E = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{1} \text{ or } [\text{Ni}^{2+}] = C_0 = 10^{-6} \text{ M sur cette droite par convention}$$

$$\text{Donc } E = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 + \frac{0,06}{2} (-6)$$

$$\text{Graphiquement, } E = -0,43 \text{ V, on en déduit donc que } E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 = -0,25 \text{ V}$$

On exploite maintenant la frontière verticale entre les domaines II et VI :

Cette frontière correspond à l'équilibre entre Ni^{2+} et $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



On a, à nouveau par convention $[\text{Ni}^{2+}] = C_0 = 10^{-6} \text{ M}$

Donc lorsque le précipité $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apparaît, $K_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ avec $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ et par lecture graphique $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-4,4}$. On obtient immédiatement **pKs = 14,8**

I.3 On ne considère, dans cette question, que la partie du diagramme $\text{pH} < 10$.

a. Quelles sont les frontières dont l'équation est indépendante du choix fait pour la valeur de C_0 ?

Il s'agit des frontières qui n'impliquent pas d'espèces dissoutes en solution, mais seulement des solides, dont l'activité est de 1. Cela correspond ainsi aux frontières entre les domaines I et IV, IV et V, V et VI, VI et III.

b. Comment est modifiée la frontière entre NiO_2 et Ni^{2+} quand on passe de $C_0 = 10^{-6}$ mol.L⁻¹ à $C_0 = 1$ mol.L⁻¹ ?

On écrit la loi de Nernst appliqué au couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ dont la demi équation redox est : $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

$$E = E_{(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

Soit, à la frontière :

$$E = E_{(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{C_0} = E_{(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})}^0 - 0,012 \text{ pH} - 0,03 \log C_0$$

Si on passe de $C_0 = 10^{-6}$ mol.L⁻¹ à $C_0 = 1$ mol.L⁻¹, on va avoir une translation de la droite frontière vers les faibles potentiels

c. Dédurre des résultats précédents, en une phrase, l'influence de la valeur de C_0 sur le domaine de stabilité de Ni^{2+} .

Le domaine de stabilité de Ni^{2+} va se réduire comme peau de chagrin si on augmente C_0 . (translation vers le haut pour la frontière Ni^{2+}/Ni , translation vers le bas pour la frontière $\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$.)

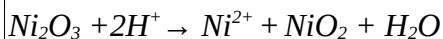
I.4 On part d'oxyde nickélo-nickélique Ni_3O_4 , on ajoute progressivement de l'acide. Qu'observe-t-on ? Ecrire l'équation bilan. Et calculer le potentiel à pH = 5 si on est partie de 0,02 mole de Ni_3O_4 en suspension dans 1 L d'eau.

Ni_3O_4 est un oxyde mixte. Tout se passe comme si 1 Ni est au d.o. +II, et 2 Ni au d.o. +III.

Si on ajoute progressivement de l'acide, on va se déplacer vers la gauche du diagramme, en formant des ions Ni^{2+} et de l'oxyde de nickel (III) Ni_2O_3

$\text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$: équivalent à une dismutation.

Puis Ni_2O_3 va à son tour se dismuter en Ni^{2+} et NiO_2 :



Au final, on obtient l'équation bilan : $\text{Ni}_3\text{O}_4 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Si on est à pH=5 on peut considérer que la totalité de Ni_3O_4 a réagi d'après le diagramme E-pH.

Donc on a $[\text{Ni}^{2+}] = 0,04$ mol.L⁻¹.

On va appliquer la loi de Nernst au couple $\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, mais il faut au préalable déterminer le E° de ce couple, ce que l'on peut faire aisément pour $\text{pH} = 0$ et $[\text{Ni}^{2+}] = C_0 = 10^{-6} \text{ M}$: d'après le diagramme E est alors égal à 1,80 V.

La demi équation du couple est : $\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2 e^- = \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Donc } E_{(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})}^0 = E - 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{C_0} = 1,62 \text{ V}$$

On peut donc écrire à $\text{pH} = 5$ avec $[\text{Ni}^{2+}] = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

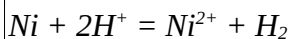
$$E = E_{(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+})}^0 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1,06 \text{ V}$$

Remarque : malgré l'équilibre entre NiO_2 et Ni^{2+} , on ne se trouve pas sur la frontière, qui n'est valable UNIQUEMENT si $[\text{Ni}^{2+}] = C_0 = 10^{-6} \text{ M}$. Or ici, la concentration en $[\text{Ni}^{2+}]$ est plus élevée...

I.5 Que dire de la stabilité du nickel métal vis-à-vis de l'eau selon le pH ? Ecrire les bilans des réactions éventuelles du nickel selon les valeurs du pH.

Afin de déterminer la stabilité du nickel métal vis-à-vis de l'eau, il faut superposer le diagramme E - pH du nickel avec celui de l'eau.

On voit alors qu'en milieu acide, jusqu'à environ $\text{pH} = 6,4$, le domaine de stabilité de $\text{Ni}(0)$ est disjoint de celui de l'eau : On assiste donc à la réaction :



Au delà, les domaines de stabilité de l'eau et du $\text{Ni}(0)$ sont compatibles : le nickel est stable.

I.6a. Qu'appelle-t-on domaine de corrosion, d'immunité et de passivation du métal ? Indiquer pour le nickel quels sont les domaines (numérotés de I à VII) qui correspondent respectivement à la corrosion, l'immunité et la passivation du nickel.

Domaine de corrosion : le métal est présent sous forme d'ions solubles en milieu aqueux. (Domaines II et VII)

Domaine d'immunité : le métal est stable sous sa forme non oxydée (Domaine III)

Domaine de passivation : le métal est stable sous une forme oxydée non soluble. Passivation = création d'une couche d'oxyde sur le métal qui l'isole et empêche toute poursuite du processus d'oxydation (les autres domaines)

b. Parmi les métaux suivants, Magnésium, Cuivre, Zinc, lequel doit-on choisir pour réaliser la protection cathodique du nickel en milieu acide (sans utiliser un générateur de courant) ? On justifiera l'expression de « protection cathodique ».

Protection cathodique = utilisation d'une anode sacrificielle qui va s'oxyder « à la place » du Nickel. Cette anode est reliée électriquement au nickel, qui joue alors le rôle de cathode (au niveau de laquelle l'eau va être réduite). D'où l'expression « protection cathodique »

Pour cela, il faut que ce métal soit plus réducteur que le nickel. Compte tenu des potentiels standards des métaux proposés, le zinc et le magnésium pourraient jouer ce rôle... Néanmoins, compte tenu de la très forte réactivité du magnésium avec l'eau, ce métal ne peut pas être utilisé. Le zinc pourra servir d'anode sacrificielle.

I.7 Le nickel ne se corrode pratiquement pas en solution acide ne contenant pas d'autre espèces oxydantes que H^+ . Les prévisions précédentes sur la corrosion du nickel sont-elles conformes à ce résultat expérimental ? Proposer une interprétation à cette observation à l'aide de courbes intensité-potentiel.

Si, d'un point de vue thermodynamique, le nickel est censé réagir avec l'eau, la cinétique de la réaction peut être réhibitoire. Sans autres espèces oxydantes, le couple Ni^{2+} / Ni est un couple lent, avec des importantes surtensions, qui rendent sa corrosion extrêmement lente.

B Dépôt électrolytique du nickel

La déposition électrolytique du nickel est une opération couramment employée dans l'électrometallurgie de ce métal. Dans la cellule d'électrolyse étudiée ici, la cathode est constituée de nickel électrolytique et le bain électrolytique d'une solution de sulfate de nickel ($NiSO_4$). On étudie le compartiment cathodique.

I.8 Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?

Cathode = siège de réduction : $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(0)$ ou éventuellement $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

SO_4^{2-} est considéré ici comme inerte

I.9 Pour établir les conditions de travail optimales pour le dépôt de nickel, on se réfère dans un premier temps au diagramme E-pH.

Plusieurs réactions sont en compétition. Pour obtenir un meilleur rendement pour la production de nickel, doit-on se placer à pH=0 ou pH=5 dans le compartiment cathodique ?

Difficile de conclure sur les bases de la thermodynamique : dans les 2 cas, la réduction de H^+ est favorisée d'après le diagramme E-pH, bien que l'écart entre les potentiels se resserrent. Mais attention aux concentrations. N'oublions pas la convention du diagramme. Si on prend des concentrations plus élevées de Ni^{2+} , le résultat n'est pas forcément le même.

I.10 Pour compléter l'étude on souhaite prendre en compte les facteurs cinétiques. On considère un bain électrolytique ayant une concentration en ions Ni^{2+} de 0,7 mol/L.

a. Calculer les valeurs du potentiel de la cathode pour lesquelles se produisent effectivement les réactions proposées à la question I.8. Dans les deux cas suivants : $\text{pH}=0$ et $\text{pH}=5$. Représenter, pour chaque valeur du pH , 0 et 5, l'allure des courbes intensité potentiel pour les réactions envisagées.

Pour $\text{pH} = 0$: à la cathode, si on a réduction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$:

$$E = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = 0 \text{ V} \quad (\text{avec } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}).$$

si on a réduction $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

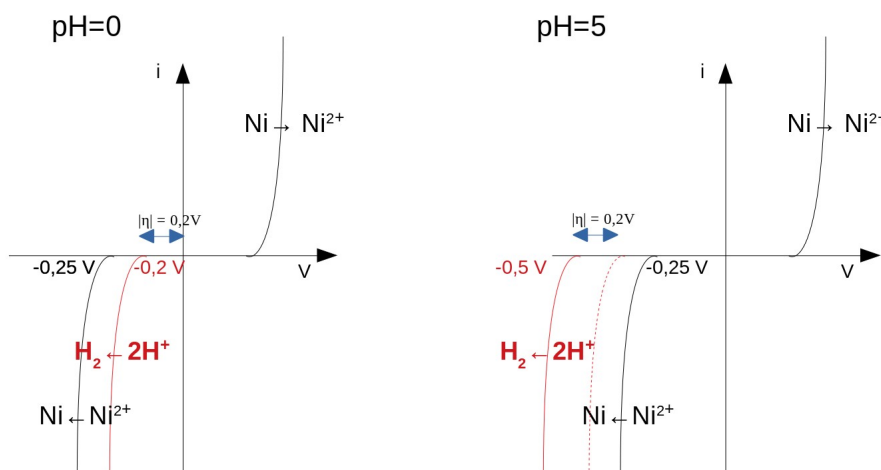
$$E = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 + 0,03 \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 \text{ V}$$

à $\text{pH} = 5$: si on a réduction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$:

$$E = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = -0,3 \text{ V} \quad \text{toujours avec } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$

si on a réduction $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

$E = -0,25 \text{ V}$. Cette fois, la réaction majoritaire est celle de la réduction de Ni^{2+}



b. En déduire, respectivement à $\text{pH}=0$ et $\text{pH}=5$, la réaction cathodique qui se produira pour la valeur de la tension d'électrolyse la plus faible. Les conclusions de la question I.11 sur le choix du pH sont-elles modifiées ?

À $pH = 0$, c'est la réduction de H^+

à $pH = 5$, c'est la réduction de Ni^{2+} : les conclusions ne sont pas modifiées, mais l'écart est beaucoup plus important, ce qui permet d'éviter toute réaction parasite.

Données : Surtension sur électrode de nickel :

- de dégagement de H_2 : $|\eta| = 0,2 \text{ V}$
- de dépôt de nickel à partir de Ni^{2+} : négligeable
- de formation de Ni^{2+} : négligeable

N.B. SO_4^{2-} est électro-inactif.

Partie II : Titrage d'ions métalliques par l'EDTA

L'EDTA a pour formule $(HOOCCH_2)N-(CH_2)_2-N(CH_2COOH)_2$. On le notera H_4Y . C'est un tétra-acide de $pK_{a1} = 2$, $pK_{a2} = 2,7$, $pK_{a3} = 6,2$ et $pK_{a4} = 10,3$.

Sa forme basique Y^{4-} est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux métaux des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, Na_2H_2Y (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-})

A Titrage de Ni^{2+} par spectrophotométrie

On donne pour le complexe NiY^{2-} $\log \beta = 18,6$ où β est la constante de stabilité du complexe. On réalise les mélanges suivant à partir de la solution de Na_2H_2Y de concentration $C = 0,10 \text{ mol/L}$, d'une solution de nitrate de nickel à titrer et d'eau permutée

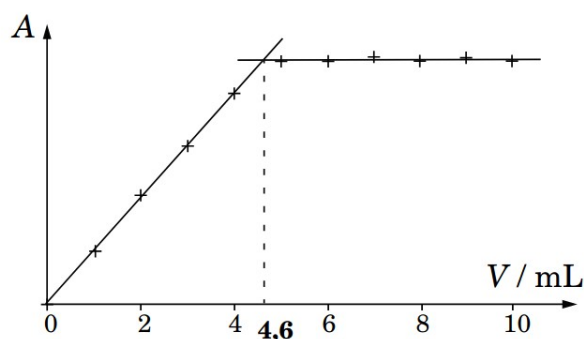
N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(Volume de Ni^{2+})/mL	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(Volume de Na_2H_2Y)/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(Volume d'eau)/mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance A de chacune de ces solutions. La cuve a pour longueur $l = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$.

Lors de la manipulation, on constate que :

- Tous les mélanges sont acides ; le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants ;
- Un précipité peut se former pour les mélanges 9 à 11 ;
- La première solution est verte et les dernières sont bleues.

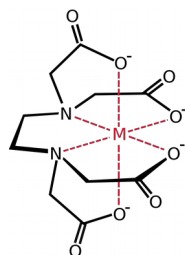
Dans le schéma ci-dessous, on a tracé l'allure de la courbe A en fonction de V, où V est le volume de solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pour une des manipulations réalisées.



II.1 Expliquer le caractère hexadentate de Y^{4-} et proposer un schéma pour le complexe.

Les doublets non liants des azotes → 2 sites

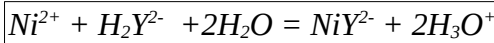
les carboxylates → 4 sites



II.2 A la longueur d'onde de travail, seuls Ni^{2+} et NiY^{2-} sont susceptibles d'absorber le rayonnement. Quelle est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail ? On désigne par ϵ le coefficient d'absorption molaire de cette espèce.

La quantité de Ni^{2+} libre en solution diminue au cours de l'ajout de la solution d'EDTA. Or, A augmente avec cet ajout. C'est donc NiY^{2-} qui est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail.

II.3 Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe tracée au II.1 ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.



La variation de A semble proportionnelle à la quantité de H_2Y^{2-} ajoutée. Cette réaction semble ainsi bien quantitative.

$$K = \frac{[NiY^{2-}][H_3O^+]^2}{[Ni^{2+}][H_2Y^{2-}]}$$

On multiplie en haut et en bas par $[HY^{3-}]$ et par $[Y^{4-}]$, ce qui permet de faire apparaître β , Ka_3 et Ka_4 :

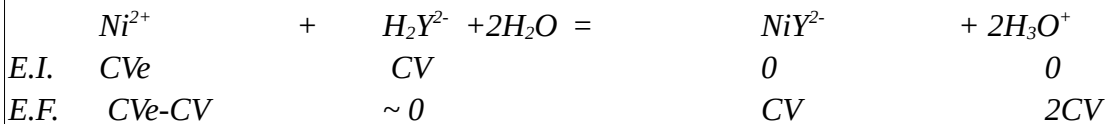
$$K = \frac{[NiY^{2-}][H_3O^+]^2[Y^{4-}][HY^{3-}]}{[Ni^{2+}][H_2Y^{2-}][Y^{4-}][HY^{3-}]} = \beta \cdot Ka_3 \cdot Ka_4 = 10^{2,1}$$

La réaction est bien quantitative.

II.4 Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange $Ni^{2+} H_2Y^{2-}$ est équimolaire. Déterminer les expressions de l'absorbance A, pour $V < V_e$ et pour $V > V_e$: on exprimera A notamment en fonction de V, V_e , l, ϵ , C (concentration de la solution de Na_2H_2Y).

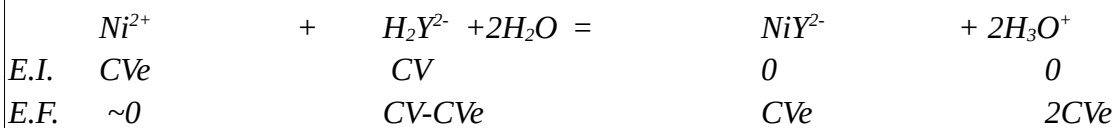
La quantité de matière initiale de $Ni^{2+} = n_0 = CV_e$

Si $V < V_e$:



Donc $A = \epsilon \cdot l \cdot [NiY^{2-}] = \epsilon \cdot l \cdot \frac{CV}{V_{tot}}$ avec $V_{tot} = 15 \text{ mL}$

Si $V > V_e$:



Donc $A = \epsilon \cdot l \cdot [NiY^{2-}] = \epsilon \cdot l \cdot \frac{CV_e}{V_{tot}}$

II.5 En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.

On a donc $V_e = 4,6 \text{ mL}$, donc $[Ni^{2+}] = \frac{CV_e}{V_{ini}} = \frac{0,10 \times 4,6 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

II. 6 Déterminer la valeur et l'unité de ϵ sachant que pour $V = 8 \text{ mL}$, l'absorbance A vaut 0,21.

on a $\epsilon = \frac{A \cdot V_{tot}}{l \cdot C \cdot V_e} = \frac{0,21 \times 15}{1 \times 0,1 \times 4,6} = 6,9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

II.7 Expliquer l'acidité du premier mélange.

Ni^{2+} possède des propriétés acides, et réagit avec l'eau pour donner :



II.8 On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ? Quel est le précipité blanc susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ? On justifiera la réponse.

Mélange 5 et 6 : proche de l'équivalence : on libère le plus des H_3O^+ .

Ensuite, on a précipitation du solide NiH_2Y (qui retient des H^+ donc un pH plus élevé).

B Titrage des ions Mg^{2+}

On donne pour MgY^{2-} : $\log \beta = 8,6$ NH_4^+/NH_3 est un couple acido-basique de pKa égal à 9,3 . On s'intéresse dans toute cette partie au titrage d'un volume $V_0 = 50$ mL de solution d'ions Mg^{2+} de concentration $C_0 = 0,02$ mol.L⁻¹, par une solution d'EDTA disodique Na_2H_2Y de concentration $C = 0,1$ mol/L.

II.9 Une simulation de ce titrage montre qu'à l'équivalence, l'espèce MgY^{2-} représente moins de 10 % du magnésium (II) total. Justifier le caractère non quantitatif de la réaction en comparant éventuellement au titrage du nickel (II).

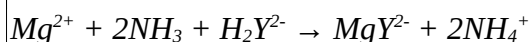
La constante de la réaction de titrage sera (calcul identique que question II.3)

$$K = \beta \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_4} = 10^{-7,9} : \text{réaction non quantitative !}$$

II.10 Aux 50 mL de solution de magnésium de concentration 0,02 mol.L⁻¹ à titrer, on ajoute 50 mL d'une solution contenant **a** mol.L⁻¹ de chlorure d'ammonium et **b** mol.L⁻¹ d'ammoniac, puis on verse progressivement la solution d'EDTA disodique. Écrire l'équation de la réaction de titrage dans ces conditions (impliquant les espèces majoritaires) et déterminer la valeur numérique de sa constante d'équilibre ; conclure.

On peut supposer ici que NH_3 va servir à former Y^{4-} à partir de H_2Y^{2-} .

L'équation de la réaction de titrage va devenir



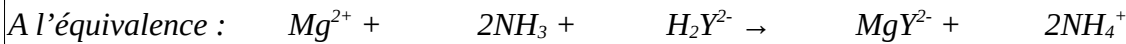
$$\text{On a alors } K = \frac{[MgY^{2-}][NH_4^+]^2}{[Mg^{2+}][NH_3]^2[H_2Y^{2-}]} = \frac{\beta \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_4}}{K_{a_{NH_4^+/NH_3}}^2} = 10^{10,7} \text{ Réaction totale cette fois !}$$

II.11 Déterminer les valeurs que **a** et **b** doivent prendre pour satisfaire simultanément les conditions suivantes :

- le pH initial est de 9,6
- le pH à l'équivalence vaut 9,4.

Initialement : en négligeant les propriétés acido-basiques de Mg^{2+} :

$$pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ Donc } \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{b}{a} = 10^{0,3} = 2 \quad (1)$$



L'avancement $\xi_{eq} = C_{Mg} \cdot V_0$

$$\text{Donc } [NH_4^+] = (a \cdot V_0 + 2 \cdot \xi_{eq}) / V_{tot} = (a + 2C_{Mg}) \frac{V_0}{V_{tot}}$$

$$\text{et } [NH_3] = (b \cdot V_0 - 2\xi_{eq}) / V_{tot} = (b - 2C_{Mg}) \frac{V_0}{V_{tot}}$$

$$\text{Donc : } \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{b - 2C_{Mg}}{a + 2C_{Mg}}$$

$$\text{Or } pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ ce qui nous permet de dire que } \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{b - 2C_{Mg}}{a + 2C_{Mg}} = 0,8 \quad (2)$$

la relation (1) nous permet d'écrire que $b = 2a$

$$\text{Donc } 2a - 2C_{Mg} = 0,8a + 1,6C_{Mg} \quad \text{Donc } a = 3C_{Mg} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$$

Et donc $b = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$.

II. 12 Indiquer, sans aucun calcul supplémentaire, les relations que doivent vérifier a et b pour qu'à partir d'une même valeur initiale du pH (9,6), la diminution du pH soit inférieure à 0,2 entre le début du titrage et l'équivalence.

Pour que la variation soit encore plus faible, il faut que la consommation de $[NH_3]$ soit plus négligeable. Donc il faut conserver le ratio $b = 2a$ et augmenter les concentrations d'ammoniac et de chlorure d'ammonium

II.13 Quel rôle joue le mélange ammoniac-chlorure d'ammonium ? Comment appelle-t-on un tel mélange ?

Maintenir le pH à peu près constant. Mélange tampon

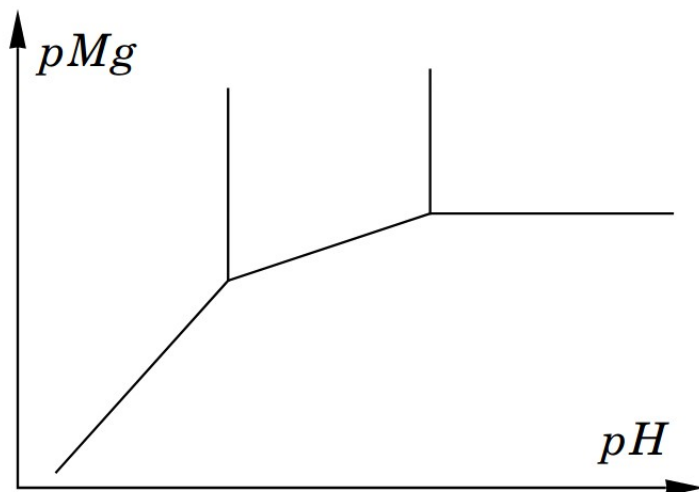
On s'intéresse par la suite à la détection de l'équivalence lors de ce titrage. Dans ce but, on ajoute à la solution à titrer une très faible quantité (par rapport à Mg^{2+}) d'un indicateur, le Noir ériochrome (N.E.T.). Le N.E.T. est un triacide que l'on schématise par H_3In . La première acidité est forte et les suivantes ont des pK_a de 6,3 et 11,5.

H_2In^- est rose, HIn^{2-} est bleu et In^{3-} est orange.

In^{3-} forme avec Mg^{2+} le complexe $MgIn^-$ pour lequel $\log \beta = 7,0$

Le complexe $MgIn^-$ est rose alors que MgY^{2-} est incolore

Le diagramme ci-après indique les domaines de prédominance des différentes formes de l'indicateur (formes non complexées et forme complexée). La frontière entre deux espèces correspond à l'égalité de leurs concentrations. En abscisse est porté le pH et en ordonnée pMg (c'est à dire $-\log [Mg^{2+}]$)

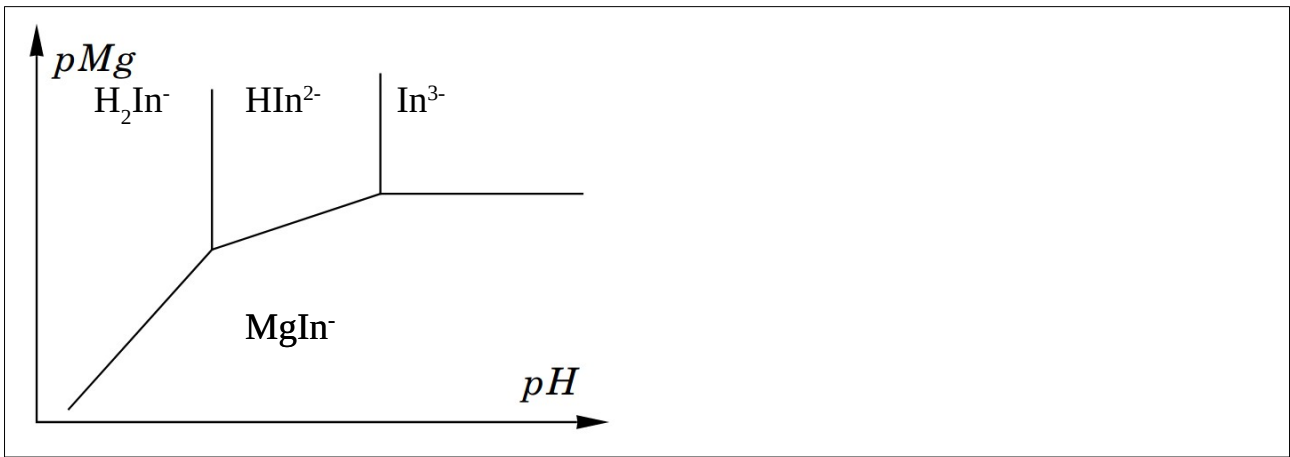


II.14 Reproduire l'allure du diagramme et attribuer les domaines aux différentes espèces en justifiant la réponse.

Les différentes espèces sont : $MgIn^-$, In^{3-} , H_2In^- et HIn^{2-}

Si pMg est faible, donc $[Mg^{2+}]$ grand, alors on a $MgIn^-$ prédominante.

Quand le pH augmente, on a successivement H_2In^- puis HIn^{2-} puis In^{3-} .



II.15 Donner les équations numériques des deux frontières verticales et de la frontière horizontale.

Les frontières verticales sont liées uniquement à l'acido basicité du N.E.T. Donc à la frontière, on a égalité des concentrations, donc

- à la 1^{ère} frontière $pH = pKa1 = 6,3$

- à la 2^{de} frontière $pH = pKa2 = 11,5$

Frontière horizontale : entre In^{3-} et Mg^{2+} :

On a égalité des concentrations entre les espèces chimiques, donc $[In^{3-}] = [MgIn^-]$

On a donc $\beta = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]}$ Donc $pMg = \log \beta = 7,0$

II.16 Écrire l'équilibre entre les espèces $MgIn^-$ et HIn^{2-} ; déterminer la valeur de sa constante d'équilibre ; en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.



$$K = \frac{[Mg^{2+}][HIn^{2-}]}{[MgIn^-][H_3O^+]} = \frac{[In^{3-}][Mg^{2+}][HIn^{2-}]}{[In^{3-}][MgIn^-][H_3O^+]} = \frac{1}{\beta Ka_2} = 10^{4,5}$$

A la frontière on a $[MgIn^-] = [HIn^{2-}]$ Donc $pMg = pK + pH = 4,5 + pH$

II.17 L'équation du dernier segment frontière est $pMg = 2pH - 10,8$. Tracer précisément le diagramme sur la copie. On adoptera impérativement les échelles suivantes : abscisse 1cm par unité pH ; ordonnée 1 cm par unité de pMg.

Le titrage est effectué à une valeur de pH supposée constante et égale à 9,5; aux 50 mL de la solution d'ions Mg^{2+} de concentration 0,02 mol/L, on a ajouté une solution tampon et on considérera, pour simplifier, que le volume de solution en cours de titrage est constant et égal à 100 mL

II.18 Déterminer la composition quantitative du système (c'est-à-dire la concentration des espèces majoritaires et de Mg^{2+}) 1 % avant l'équivalence et placer dans le diagramme le point **P1** représentant ce système. Quelle est la couleur de la solution si on admet qu'elle est imposée par l'espèce colorée majoritaire ?

II.19 Déterminer la composition du système 1 % après l'équivalence (toujours à pH = 9,5) ; placer le point correspondant **P2** dans le diagramme. Quelle est la couleur de la solution ? Qu'observe-t-on au très proche voisinage de l'équivalence ?

Calculs classiques qui montrent qu'en changeant entre 1 % avant et après l'équivalence, on a, compte tenu de la constante d'équilibre de la réaction de titrage, un ordre de grandeur différent pour $[Mg^{2+}]$ et donc qu'on passe du domaine de prédominance de $MgIn^-$ à celui de HIn^{2-} . D'où changement de couleur.

II.20 Pourquoi l'indicateur doit-il être utilisé en faible quantité par rapport à Mg^{2+}

Pour éviter de perturber le titrage, puisqu'il a des propriétés complexantes non négligeables !

(Centrale supelec 2005)

Partie III

I.B.1) Propriétés basiques des ions cyanure

a) Justifier les propriétés basiques des ions cyanure (au sens de Brönsted) et préciser la structure développée et la géométrie de son acide conjugué (l'acide cyanhydrique HCN).

b) Déterminer le pH d'une solution aqueuse de cyanure de sodium (qui est un électrolyte fort) à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Déterminer le potentiel d'une solution aqueuse de cyanure de sodium à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ maintenue à $\text{pH} = 11$ par ajout de soude et saturée en dioxygène (on prendra une pression en dioxygène égale à $0,2 \text{ bar}$).

I.B.2) Propriétés complexantes des ions cyanure

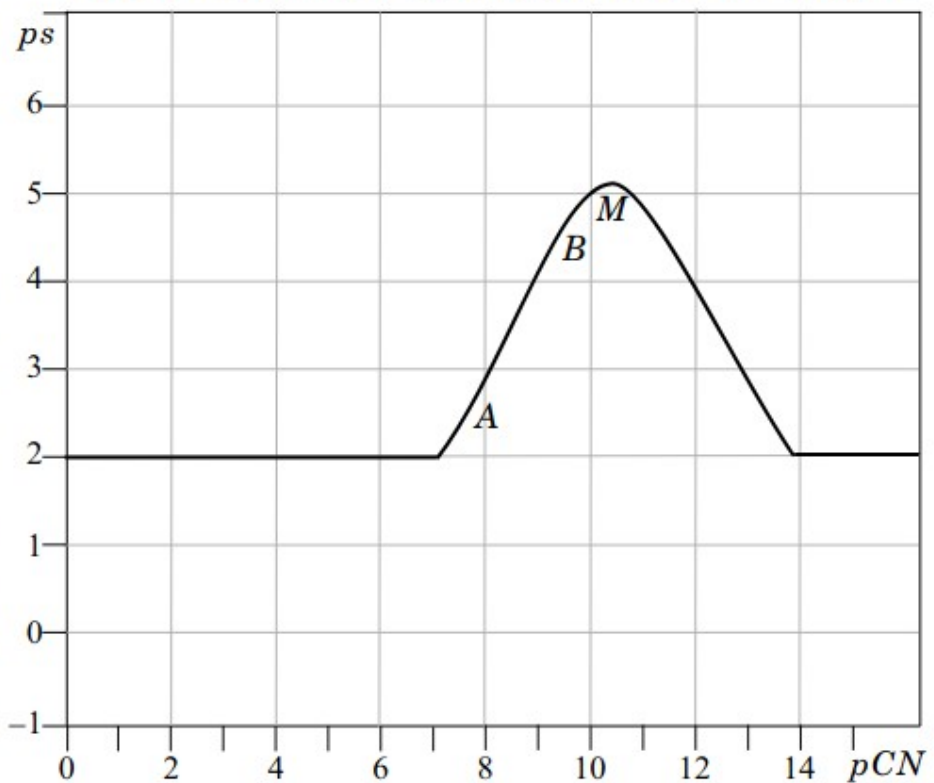
On a tracé sur la figure 1 la courbe $ps = f(p\text{CN})$ pour le cyanure d'argent. $ps = -\log s$ où s représente la solubilité du cyanure d'argent et $p\text{CN}$ est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion cyanure :

$$p\text{CN} = -\log[\text{CN}^-].$$

a) À partir de l'analyse du tracé de la figure 1, représenter sur un axe $p\text{CN}$ les domaines de prédominance ou d'existence des ions Ag^+ , du précipité AgCN et du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

formé entre les ions cyanure et les ions argent.

Figure 1 : courbe $ps = f(p\text{CN})$ pour le cyanure d'argent



b) Déterminer à l'aide de la courbe la valeur du produit de solubilité du cyanure d'argent.

c) Retrouver par un calcul approprié l'équation de la droite AB et les coordonnées du point M qui correspond au maximum de la courbe.

I.B.3) *Diagrammes potentiel- pCN*

a) Tracer le diagramme potentiel- pCN pour le couple $Ag(I)/Ag$ pour des valeurs de pCN comprises entre 0 et 16. On considérera une concentration totale en argent (I) dissous de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On adoptera impérativement les échelles suivantes : abscisse 1 cm par unité de pCN ; ordonnée : 1 cm pour 0,2 V. L'axe des potentiels sera compris entre -1,4 et 1,4 V.

b) Superposer au diagramme précédent celui du couple $Zn(II)/Zn$. On prendra égale à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration totale en zinc (II) dissous.

I.B.4) *Application en hydrométallurgie*

On traite un minerai argentifère (contenant de l'argent à l'état natif) par une solution aqueuse de cyanure de sodium en équilibre avec le dioxygène atmosphérique (on prendra une pression en dioxygène égale à 0,2 bar). On considère que la concentration en ions cyanure est maintenue à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le pH est constant et fixé à $pH = 11$ par ajout de soude.

a) À partir de l'étude menée aux questions précédentes, écrire l'équation-bilan de la réaction de lixiviation de l'argent métallique contenu dans le minerai.

b) La solution obtenue après lixiviation est traitée par de la poudre de zinc. Quel est le résultat de cette opération ? Écrire l'équation-bilan correspondante. Comment nomme-t-on cette opération ?

Centrale Supelec 2008

FIN

Annexe : diagramme E-pH du Nickel

