

1. Extraits du programme**Réactions acide-base, de complexation, de précipitation**

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Réactions acido-basiques</p> <ul style="list-style-type: none"> - constante d'acidité ; - diagramme de prédominance ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac ; - solutions tampon. <p>Réactions de complexation</p> <ul style="list-style-type: none"> - constantes de formation ou de dissociation. - diagramme de prédominance en fonction de pL. <p>Réactions de complexation</p> <ul style="list-style-type: none"> - constantes de formation ou de dissociation. - diagramme de prédominance en fonction de pL. <p>Réactions de dissolution ou de précipitation</p> <ul style="list-style-type: none"> - constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité 	<p>Identifier la nature des réactions en solutions aqueuses. Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système en solution aqueuse ou pour interpréter des observations expérimentales. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide ou en gaz. Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses. Utiliser une solution tampon de façon pertinente. Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu une résine échangeuse d'ions.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, de valeurs limites acceptables ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.</p>

Réactions d'oxydo-réduction

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Oxydants et réducteurs</p> <p>Nombre d'oxydation.</p> <p>Exemples usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.</p> <p>Potentiel d'électrode, formule de Nernst électrodes de référence.</p> <p>Diagrammes de prédominance ou d'existence</p>	<p>Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.</p> <p>Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple. Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes.</p> <p>Déterminer la capacité d'une pile. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p>
<p>Réactions d'oxydo-réduction</p> <p>Aspect thermodynamique. Dismutation et médiamutation</p>	<p>Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction.</p>

Dosages en solution aqueuse

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>3. Dosages par titrage</p> <p>Titrages directs, indirects.</p> <p>Équivalence.</p> <p>Titrages simples, successifs, simultanés.</p> <p>Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs colorés de fin de titrage.</p> <p>Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.</p>	<p>Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en oeuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer le titre en espèce dosée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de répartitions et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale. Justifier la nécessité de faire un titrage indirect. Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage. Déterminer les conditions optimales qui permettent à l'équivalence et au repérage de la fin du titrage de coïncider.</p>

2. Rappels – notions essentielles en 21 questions

Q1. Comment définiriez vous une solution aqueuse ? Faites vous la différence entre une solution et un mélange ?

Q2. Comment préparer une solution aqueuse d'acide éthanóique ? Quel est le matériel nécessaire si on veut préparer une solution de concentration précise C ?

Données sur l'acide éthanóique :

CH ₃ COOH CAS n° 64-19 -7	Pureté : ≥ 99% M= 60,05 g mol ⁻¹ Densité : 1,049 à 25°C	T _{eb} = 117-118°C T _f = 16,2 °C Miscible à l'eau	
---	--	---	---

Application : préparation de 500 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration C = 0,01 mol L⁻¹

Q3. Indiquer la composition qualitative

- d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C = 0,01 mol L⁻¹

- d'une solution d'acide éthanóique de concentration C = 0,01 mol L⁻¹

- d'une solution obtenue par dissolution dans 1 litre d'eau d'une masse m de sel de Mohr de formule [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O]

Q4. On considère une solution aqueuse contenant les espèces A et B. Comment traduire que A est prédominante devant B ? A majoritaire ?

Q5. En solution aqueuse, le comportement des espèces est lié à leurs propriétés chimiques : propriétés acido-basiques, propriétés de précipitation, propriétés de complexation, propriétés redox.

Chaque type de propriété est quantifiée par une grandeur thermodynamique associée à un état d'équilibre.

Rappeler pour chacune des propriétés citées ci-dessus le nom, la définition de cette grandeur thermodynamique.

Q6. L'eau est une espèce amphotère d'un point de vue acido-basique et d'un point de vue redox : justifier et donner la valeur des grandeurs thermodynamiques associées à 298 K.

Q7. Tracer, en fonction du pH, le diagramme de prédominance des espèces associé à l'EDTA, l'acide éthylènediaminetétraacétique ((HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂) noté H₄Y ; c'est un tétraacide caractérisé par pK_{A1} = 2,0 ; pK_{A2} = 2,7 ; pK_{A3} = 6,2 ; pK_{A4} = 10,3.

■ A partir de quel pH peut on considérer que Y⁴⁻ est majoritaire ?

■ Indiquer la composition d'une solution obtenue en dissolvant dans 1 litre de solution tampon (pH = 10,3) 0,1 mole du sel disodique [Na₂H₂Y · 2H₂O].

Q8. Déterminer le pH de début de précipitation de Fe(OH)₃ pour une solution d'ions ferriques de concentration C = 0,01 mol L⁻¹.

$$pK_s(Fe(OH)_3) = 38$$

Tracer en fonction du pH le diagramme des domaines des espèces.

■ Tracer, en fonction de pNH₃ = - log ([NH₃]) le diagramme de prédominance des espèces pour l'ion Ag⁺ et l'ion complexe Ag(NH₃)₂⁺ $pK_d(Ag(NH_3)_2^+) = 7,4$

■ Tracer, en fonction de pCN = - log ([CN⁻]), le diagramme de prédominance des espèces pour l'ion Ag⁺, l'ion complexe Ag(CN)₂⁻ et le solide AgCN $pK_s(AgCN) = 15$; $\log \beta(Ag(CN)_2^-) = 21$

Q9. On considère la solution obtenue en dissolvant 4 millimoles de phosphate de sodium et d'ammonium Na₂(NH₄)PO₄ dans 200 mL d'eau.

Observe-t-on une évolution pour les espèces NH₄⁺ et PO₄³⁻ ?

Si oui indiquer l'équation bilan de la réaction permettant de modéliser cette évolution, exprimer en fonction des données et évaluer sa constante d'équilibre.

Conclure sur la composition quantitative de la solution et donner une estimation de son pH.

H₃PO₄ est un triacide de pKa : 2 7,2 12

$$pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$$

Q10. Précisez la démarche générale à suivre pour déterminer la composition quantitative d'une solution à l'équilibre.

Q11. Les titrages sont des cas particuliers de dosage : expliquez . Quelles notions essentielles, caractéristiques associez-vous à un titrage ?

Précisez la démarche à suivre pour réaliser le titrage d'une solution aqueuse .

Q12. Précisez la signification des termes : titrage direct, titrage indirect et titrage en retour .

Q13. Indiquez les principales méthodes physiques permettant de suivre un titrage en précisant dans quel cas elles sont les plus adaptées .

Q14. Le résultat d'un titrage conduit à $C = (0,011 \pm 0,002) \text{ molL}^{-1}$. Que représente le nombre 0,002 ? Comment peut-on l'obtenir ?

Q15 . Pour un point quelconque d'une courbe de dosage , la solution contenue dans le bécher a-t-elle atteint son état d'équilibre ?

Q16. Titrages acido-basiques .

On donne ci-dessous les courbes obtenues par simulation pour le titrage pH-métrique d'une solution aqueuse d'acide éthanóique CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$) , d'acide dichloroéthanóique Cl_2CHCOOH ($\text{pK}_a = 2,9$) et d'acide sulfurique H_2SO_4 (1^{ère} acidité forte et $\text{pK}_{a2} = 2$) par une solution de soude de concentration $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$. Dans les 3 cas , on a prélevé un volume $V_0 = 10, 0 \text{ mL}$ de la solution et on a ajouté un volume $V_{\text{eau}} = 10,0 \text{ mL}$ afin que les électrodes soient immergées .

▪ Indiquer la nature des électrodes utilisées et leur rôle respectif .

▪ Commenter les courbes obtenues, déterminer la concentration des 3 solutions acides .

▪ Pour les acides CH_3COOH et Cl_2CHCOOH , la règle « $\text{pK}_a = \text{pH}$ à la demi équivalence » est elle vérifiée ? commenter .

▪ Déterminer dans les 3 cas la composition de la solution initialement contenue dans le bécher et de la solution contenue à l'équivalence .

▪ Pour l'acide éthanóique, donnez la composition de la solution contenue dans le bécher après avoir ajouté un volume V de la solution titrante .

Q17. On considère une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique (de concentration C_1), de l'acide méthanoíque (de concentration C_2) et du chlorure de magnésium (de concentration C_3).

L'ion hydroxyde est un réactif commun aux trois espèces contenues dans le mélange.

Données à 298 K

Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité associée à l'acide méthanoíque $K_a = 10^{-3,8}$

Produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $K_s = 10^{-10,7}$

conductivités molaires limites en $\text{Scm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ de quelques ions

ion	H_3O^+	Na^+	Mg^{2+}	HO^-	Cl^-	HCO_2^-
λ°	350	50	53	199	76	55

▪ Ecrire l'équation-bilan de chacune des trois réactions de l'ion hydroxyde sur l'acide chlorhydrique, l'acide méthanoíque et le chlorure de magnésium ; on les notera respectivement (1), (2),(3).

Calculer les constantes d'équilibre des trois réactions. La simple comparaison de la valeur de ces trois constantes permet-elle de prévoir dans quel ordre ces réactions se produisent? Peut-on prévoir si ces trois réactions sont-elles successives ou simultanées?

Suivi du titrage par conductimétrie

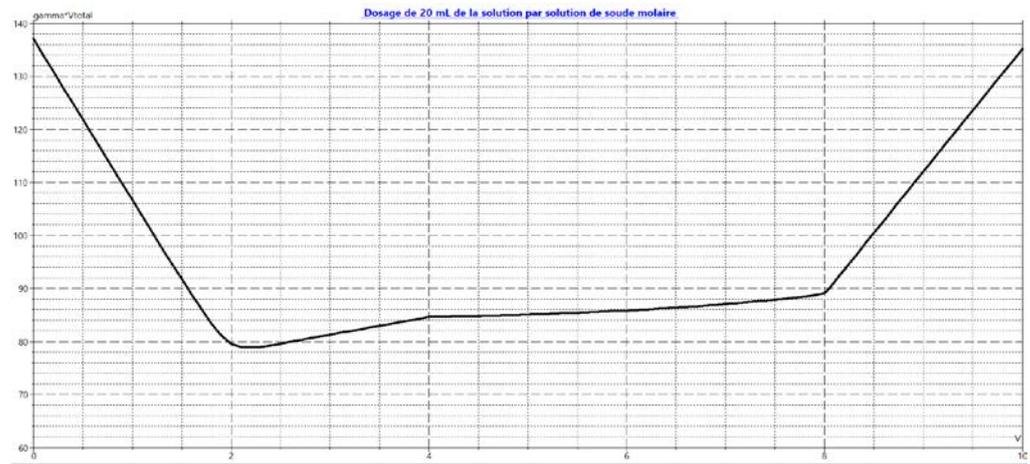
▪ Quelle différence faites-vous entre les termes « conductance » et « conductivité »?

▪ Décrire avec précision le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce suivi .

▪ Citez les conditions nécessaires pour obtenir des segments de droite lors d'un titrage par conductimétrie.

Le titrage de $V_0 = 20,0$ mL de solution par une solution molaire de soude conduit à la courbe suivante

En ordonnée, on trouve la grandeur $Y = \text{conductivité} \times V_{\text{total}}$



Interpréter l'allure de la courbe. Déterminer la valeur des concentrations C_1, C_2, C_3 .
 Donner la composition de la solution contenue dans le bécher pour chaque partie de la courbe.
 La pH-métrie aurait-elle pu être utilisée pour suivre ce titrage ? Prévoir l'allure de la courbe pH (V).

Q18. Les solutions de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) utilisées en TP sont titrées par une solution de chlorure de potassium (K^+, Cl^-) et la méthode retenue pour suivre le titrage est la potentiométrie.

Les ions Ag^+ donnent avec les ions chlorure Cl^- un précipité caractérisé par $\text{pKs} = 9,8$.

- Indiquer le matériel nécessaire et la grandeur mesurée, on la notera Y.
- Décrire les phénomènes observés.
- Donner l'allure de la courbe Y en fonction du volume V de solution titrante versé.
- Sauriez-vous établir l'expression de Y en fonction de V ? Est-il possible de retrouver la valeur de pKs à partir de la courbe Y (V) ?

Q19. L'empois d'amidon ou le thiodène sont deux indicateurs colorés largement utilisés pour un cas précis de titrage, lequel ? Préciser le changement de couleur se produisant à l'équivalence.

Q20. Le permanganate de potassium est un oxydant puissant permettant de doser un grand nombre d'agents réducteurs.

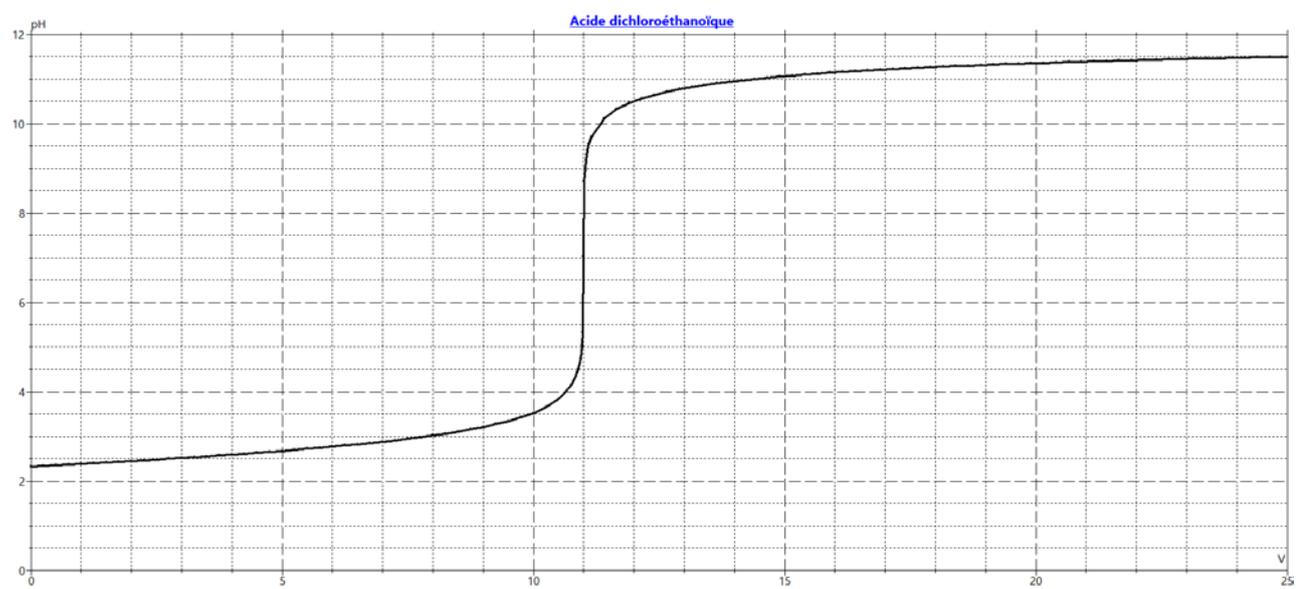
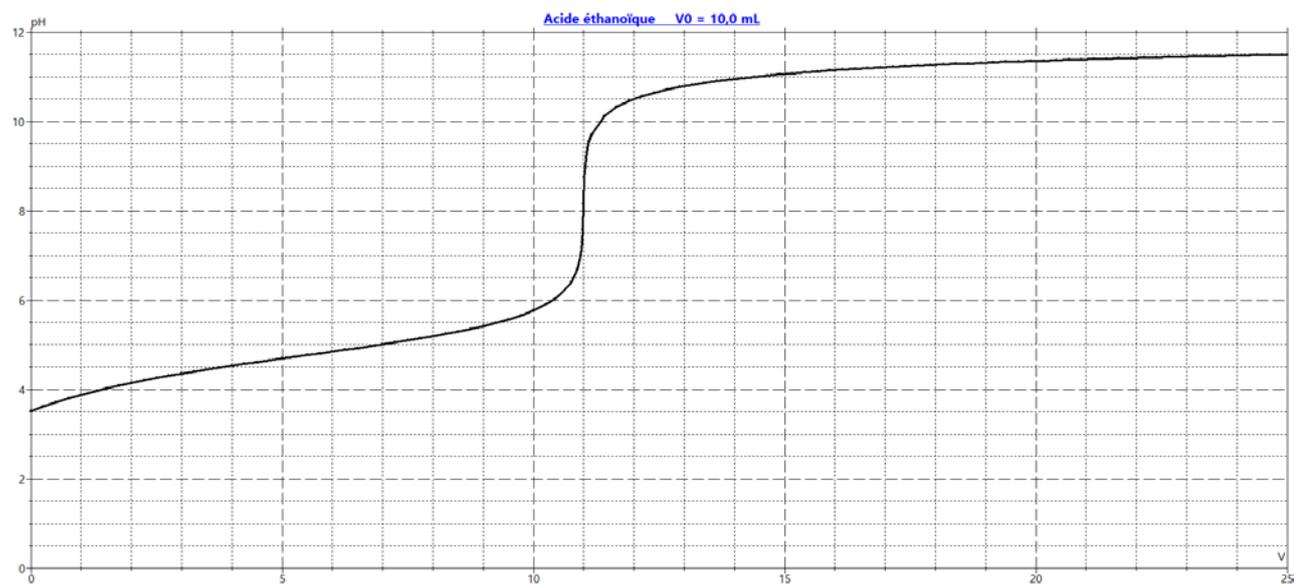
- Il est fortement recommandé de vérifier la concentration d'une solution aqueuse de permanganate de potassium avant utilisation : proposer une interprétation.
- Déterminer la relation vérifiée par le volume équivalent V_e pour le titrage d'une solution d'ions ferreux Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium.

Données : potentiels standard à 25°C et $\text{pH}=0$

$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$
0,77 V	1,51 V	1,23 V	0 V

Q21. Énoncer la loi de Beer Lambert, préciser la signification de tous les termes. Indiquer les conditions d'application de cette loi.

Annexe Q16



Acide sulfurique V0 = 10,0 mL

