

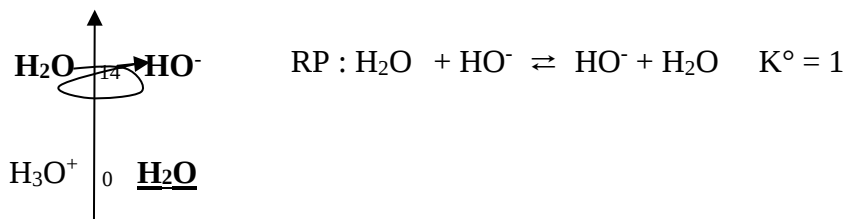
Contrôle de chimie 1 – 3 Septembre

Exercice 1 (Centrale PC 2019)

La méthode usuelle permettant de déterminer le pH est la suivante :

1- Bilan des espèces introduites : Na^+ et HO^- (*NaOH a un comportement d'électrolyte fort en solution aqueuse*)

2- Recherche des réactions acide-base possibles afin d'identifier la réaction prépondérante qui permettra de modéliser l'évolution de la solution .



3-Déterminer la composition de la solution à l'équilibre en ne considérant que la RP

La RP précédente ne modifie pas la composition : $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{ini}}$

Or à l'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e^\circ$ et $\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / C^\circ)$

Soit à 25°C **pH = 14 + log ([HO⁻]_{eq} / C°) = 14 + log ([HO⁻]_{ini} / C°)**

Evaluation de $[\text{HO}^-]_{\text{ini}}$

Il suffit de revenir aux notions de base ...

$$[\text{HO}^-] = \frac{n(\text{HO}^-)}{V} = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{VM(\text{NaOH})} = \frac{0,20 \text{ m}}{VM(\text{NaOH})} = \frac{0,20 \rho_{\text{solution}} V}{VM(\text{NaOH})}$$

A.N. Masse volumique de la solution : $\rho_{\text{solution}} = d \rho_{\text{eau}} = 1,22 \text{ kgL}^{-1} = 1220 \text{ g L}^{-1}$

$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$

$[\text{HO}^-] = 6,1 \text{ molL}^{-1}$

..... ce qui conduirait à $\text{pH} = 14,8 \dots$;

Cette valeur n'est pas physiquement acceptable .

L'erreur se situe au niveau de la relation $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e^\circ$: on considère que l'activité d'un soluté A est égale à $[A]/C^\circ$, or ceci n'est correct que si la solution est infiniment diluée , c'est-à-dire si les concentrations des solutés est inférieure à $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, ce qui n'est pas le cas .

La mesure du pH peut être réalisée à l'aide d'une électrode de verre combinée à condition que sa gamme de mesure s'étende jusqu'à 14 .

Exercice2 (G2E-CCINP , 2014)

Oxoanions et oxydes colorés / Utilisation d'une résine échangeuse d'ions .

Q1. Rappels : usuellement

Une espèce A est prédominante devant une espèce B si $[A] > [B]$

Une espèce A est majoritaire devant une espèce B si $[A] > 10 [B]$

.....mais attention **il faut s'adapter à l'énoncé** ! Ici la convention imposée par l'énoncé est

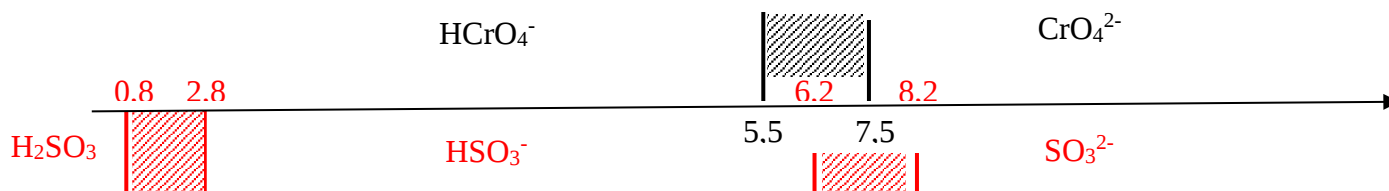
Une espèce A est prédominante devant une espèce B si $[A] > 10 [B]$

Par ailleurs pour 2 espèces A (acide) et B (base) constituant un couple acide base , en solution aqueuse , leurs concentrations vérifient à l'équilibre

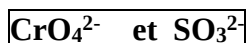
$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]} \quad \text{soit encore} \quad pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

Ainsi la condition $[A] > 10 [B]$ se traduit par $pH < pK_a - 1$

Compte tenu des critères de prédominance imposés par l'énoncé , le diagramme de prédominance des espèces est le suivant :



Q2. Conformément au diagramme ci-dessus , à $pH = 13$, les espèces prédominantes -seules espèces à considérer sont



Q3a La mesure du pH nécessite une électrode de mesure : **l'électrode de verre** et une électrode de référence : **l'électrode au calomel saturé** en général .

On peut aussi utiliser une seule électrode : l'électrode de verre combinée renfermant les deux et alors l'électrode de référence est usuellement une électrode au chlorure d'argent .

Q3b. Dans un premier temps , il convient de s'interroger sur les réactions susceptibles de se produire lors de l'introduction dans la solution S de la solution titrante .

- (1) $HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$ $K^\circ = 10^{14}$
- (2) $CrO_4^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCrO_4^- + H_2O$ $K^\circ = 1/K_a = 10^{6,5}$
- (3) $SO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HSO_3^- + H_2O$ $K^\circ = 1/K_{a2} = 10^{7,2}$
- (4) $HSO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$ $K^\circ = 1/K_{a1} = 10^{1,8}$

La dernière réaction n'est pas quantitative : elle ne peut pas servir de support à un dosage . Ainsi seules les espèces dosées sont HO^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} .

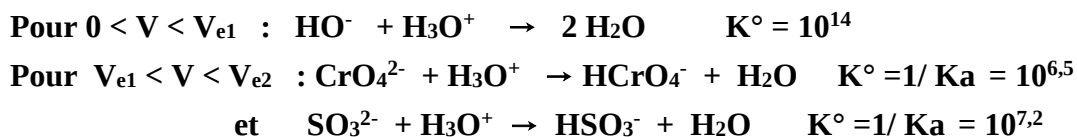
On peut noter que l'on n'atteint pas un $pH < 0,8$, ce qui confirme que HSO_3^- n'est pas dosée .

Par ailleurs , on n'observe que deux sauts de pH et à l'aide de la méthode des tangentes on détermine les valeurs des deux volumes équivalents : $Ve_1 = 4,0 \text{ mL}$ et $Ve_2 = 18,0 \text{ mL}$.

Pour attribuer ces deux équivalences aux trois espèces , on utilise les valeurs des pH aux équivalences :
 A Ve_1 , $pH = 10$, valeur située dans le domaine de prédominance de CrO_4^{2-} et de SO_3^{2-} . Par conséquent à Ve_1 , ces deux espèces n'ont pas encore réagi et on a dosé simplement les ions hydroxydes HO^- .

A Ve_2 , $4 < pH < 5$, valeur située dans le domaine de prédominance de $HCrO_4^-$ et HSO_3^- : les deux espèces CrO_4^{2-} et de SO_3^{2-} ont été dosées .

En conclusion ,



L'écart faible entre les constantes d'équilibre des 2 dernières réactions confirme qu'elles se produisent simultanément.

Q3c. Les relations aux équivalences s'écrivent alors

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{HO}^-) \quad \text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{CrO}_4^{2-}) + n(\text{SO}_3^{2-})$$

soit

$$C_A V_{e1} = C_{\text{HO}} V_S \quad \text{et} \quad C_A (V_{e2} - V_{e1}) = (C_{\text{CrO}_4} + C_{\text{SO}_3}) V_S$$

Q3d. Toute solution doit être **électriquement neutre**, ce qui s'écrit pour la solution S :

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-] + 2[\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

A ce niveau on ne connaît pas $[\text{Cl}^-]$, d'où

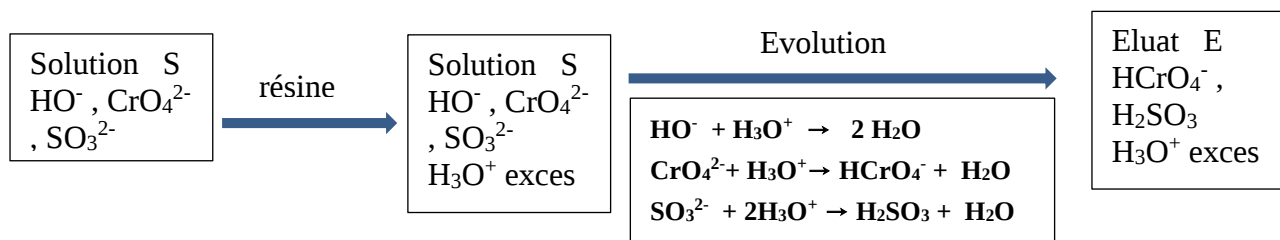
$$[\text{Na}^+] > [\text{HO}^-] + 2[\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Na}^+] V_S > C_A V_{e1} + 2 C_A (V_{e2} - V_{e1}) = C_A (2V_{e2} - V_{e1})$$

$$[\text{Na}^+] > C_A (2V_{e2} - V_{e1}) / V_S$$

A.N. $C_{\text{HO}} = 0,1 \text{ molL}^{-1}$ $C_{\text{CrO}_4} + C_{\text{SO}_3} = 0,35 \text{ molL}^{-1}$ **$[\text{Na}^+] > 0,8 \text{ molL}^{-1}$**

Q4. L'échange des ions H_3O^+ de la résine par les ions Na^+ conduit à un apport d'ions H_3O^+ dans la solution S, alors on va observer les mêmes réactions que lors du dosage précédent. De plus il est précisé que les ions H_3O^+ sont en large excès, ce qui permet d'envisager la réaction (4). La suite le confirme.



Espèces présentes dans l'éluat E : HCrO_4^- , H_2SO_3 et H_3O^+ en excès

La forte diminution de pression a pour effet de déplacer vers la droite la réaction indiquée dans l'énoncé. On fera l'approximation que cette réaction est totalement déplacée vers la droite, autrement dit il n'y a plus de H_2SO_3 dans la solution et il se trouve sous la forme $\text{SO}_2(\text{g})$.

Espèces présentes dans la solution D : HCrO_4^- et H_3O^+ en excès

Q5. En utilisant les indications fournies et les réponses précédentes, on parvient aux conclusions suivantes :

Eluant de couleur orange : coloration due aux ions HCrO_4^-

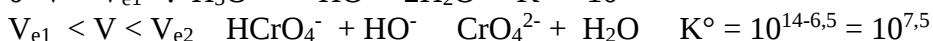
Solution de couleur jaune : coloration due aux ions CrO_4^{2-}

D'où **solution de CrO_4^{2-} : jaune / Solution D et solution de HCrO_4^- : orange**

Q6. Dosage de la solution D .

L'observation de 2 sauts de pH confirme la présence d'ions H_3O^+

En utilisant la même démarche que pour le dosage de la solution S , on obtient



Les relations aux équivalences s'écrivent alors

$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{D}} \quad \text{et} \quad n(\text{HO}^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{HCrO}_4^-)_{\text{D}} = n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{S}}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{D}} = C_B V_{e1} \quad \text{et} \quad n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{S}} = C_B (V_{e2} - V_{e1})$$

A.N. $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{D}} = 10^{-2} \text{ mol} \quad n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{S}} = 4.10^{-3} \text{ mol}$

Q7. On a $n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{S}} = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{S}} V_{\text{S}}$, d'où $[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{S}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$

Or $C_{\text{CrO}_4} + C_{\text{SO}_3} = 0,35 \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{S}} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

En supposant que tous les ions Na^+ sont été fixés sur la résine :

$$n(\text{Na}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{S}} \quad \text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ dosés}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{S}} - n(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ ayant réagi})$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ dosés}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{S}} - n(\text{HO}^-)_{\text{S}} - n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{S}} - 2 n(\text{SO}_3^{2-})_{\text{S}}$$

En conclusion : $[\text{Na}^+] = C_B V_{e1} / V_{\text{S}} + [\text{HO}^-]_{\text{S}} + [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{S}} + 2 [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{S}} \quad [\text{Na}^+] = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$

Enfin , à partir de la relation d'électroneutralité , on détermine $[\text{Cl}^-] = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$