



BLAISE PASCAL  
PT 2021-2022

Révisions de PTSI R3

Correction

# Chimie des solutions

## Exercice 1 : Décoloration de l'érythrosine B

écrit banque PT 2016 | 💡 2 | ✂ 2 | Ⓜ



- ▷ Cinétique d'ordre 1 et 2 ;
- ▷ Constante de vitesse apparente.

**Extrait du rapport du jury :** « En cinétique, l'écriture des équations différentielles régissant l'évolution des concentrations a été inégalement traitée, de nombreux candidats ne sachant pas résoudre les équations différentielles. Le jury invite les candidats à analyser les résultats obtenus (homogénéité, conditions limites, ...). Dans les copies où les expressions temporelles des concentrations ont été établies, l'analyse des résultats expérimentaux pour trouver les ordres partiels a souvent été menée à bien. »

- 1 La solution la moins concentré en hypochlorite est la solution 1. Après dilution, sa concentration initiale vaut

$$[\text{ClO}^-]_{0,1} = \frac{V_{\text{comm}} C}{V_1} = \frac{C}{10} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette concentration est très supérieure à  $[E127]_0$  : on peut supposer pour toutes les solutions  $[\text{ClO}^-](t) \simeq [\text{ClO}^-]_0$ . La loi de vitesse devient

$$v \simeq k_{\text{app}} [E127]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [\text{ClO}^-]_0^\beta.$$

- 2 Si  $\alpha = 1$ , la vitesse de réaction s'écrit

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} - \frac{d[E127]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k_{\text{app}} [E127].$$

Procédons par séparation de variables pour la résoudre,

$$\frac{d[E127]}{[E127]} = -k_{\text{app}} dt, \quad \text{donc} \quad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{d[E127]}{[E127]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \ln \frac{[E127](t)}{[E127]_0} = -k_{\text{app}} t$$

ou encore

$$[E127](t) = [E127]_0 e^{-k_{\text{app}} t}.$$

- 3 De même, si  $\alpha = 2$

$$-\frac{d[E127]}{dt} = k_{\text{app}} [E127]^2.$$

Par séparation des variables,

$$\frac{d[E127]}{[E127]^2} = -k_{\text{app}} dt, \quad \text{d'où} \quad \int_{[E127]_0}^{[E127](t)} \frac{d[E127]}{[E127]^2} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \boxed{-\frac{1}{[E127](t)} + \frac{1}{[E127]_0} = -k_{\text{app}} t.}$$

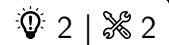
- 4 Si  $\alpha = 1$ , alors la courbe représentant  $\ln([E127](t)/[E127]_0)$  en fonction du temps est une droite. De même, si  $\alpha = 2$  alors c'est la courbe qui représente  $1/[E127](t)$  qui est une droite. On observe sur la figure que la deuxième courbe présente une courbure nette et n'est pas linéaire. Au contraire, la première courbe semble compatible avec un modèle linéaire. Même si cela ne veut rien dire, le jury attend du candidat qu'il dise que cette impression est renforcée par les valeurs de  $R^2$ . On en déduit que  **$\alpha$  vaut probablement 1**. La constante de vitesse est donnée par la pente, à savoir

$$k_{\text{app}} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

5 On note dans le tableau récapitulatif que  $k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_0^\beta$  est proportionnelle à  $[\text{ClO}^-]_0$ . On en déduit que  $\beta$  est égal à 1. Pour le calcul numérique de  $k$ , on utilise bien sûr le résultat complémentaire : pour  $[\text{ClO}^-]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_{\text{app}} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , donc

$$k = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

## Exercice 2 : Précipitation sélective des sulfures métalliques



▷ Précipitations successives.

1 Utilisation des constantes d'acidité.

$$S = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{S}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

2 pH faible, inférieur à 7.  $S \simeq [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$  et ainsi  $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$ .

3  $MS = M^{2+} + \text{S}^{2-}$  donc quand le solide est présent  $K_s = [\text{S}^{2-}][M^{2+}]$ . Ainsi,

$$K_s = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} [M^{2+}]$$

et en prenant l'opposé du log

$$pK_s = pS + pK_{a1} + pK_{a2} - \log[M^{2+}] - 2pH.$$

4  $\log[M^{2+}] = \text{cte} - 2pH$  donc si pH augmente,  $[M^{2+}]$  diminue, donc précipitation favorisée à pH élevé.

5 On inverse l'expression :

$$pH = \frac{1}{2} (pS + pK_{a1} + pK_{a2} - \log[M^{2+}] - pK_s)$$

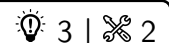
En début de précipitation  $[M^{2+}]$  est quasiment égal à sa valeur initiale dans la solution. Numériquement,  $pS + pK_{a1} + pK_{a2} = 21$  et on trouve

$$pH_{\text{deb}}(\text{NiS}) = 0,5 \quad pH_{\text{deb}}(\text{FeS}) = 3,5 \quad pH_{\text{deb}}(\text{CuS}) < 0.$$

6 En fin de précipitation,  $\log[M^{2+}] = \log \frac{[M^{2+}]_i}{100} = \log[M^{2+}]_i - 2$ , d'où  $pH_{99} = pH_{\text{deb}} + 1$ .

7 On impose à la solution un pH très faible, seul CuS précipite, on filtre, on augmente le pH du filtrat, seul NiS précipite, idem, et on finit par faire précipiter NiS.

## Exercice 3 : Précipitation et redissolution



▷ Critère de précipitation ;

▷ Facteurs d'influence sur la solubilité.

1  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s) = 2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ , d'où  $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = K_s$  à l'équilibre.

2  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s) + 3 \text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})} = 2 \text{Ag}(\text{SO}_3)_{2(\text{aq})}^{3-}$  d'où  $\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_{2(\text{aq})}^{3-}]_{\text{éq}}^2}{[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{éq}}^3} = K'$  à l'équilibre.

3 Qualitativement, si l'on part d'une solution sans sulfite et qu'on en ajoute progressivement, le précipité va d'abord être inexistant (solution trop peu concentrée), puis se former (diminution de la solubilité) via la réaction de précipitation, avant de se redissoudre (augmentation de la solubilité) lorsque la concentration en sulfite sera plus élevée, avant d'avoir complètement disparu à très forte concentration.

Il est possible d'interpréter cette courbe de façon plus quantitative ... et même de retrouver son équation analytique, ce que je ne ferai pas ici.

À la première goutte de solution contenant les sulfites versée,  $[\text{SO}_3^{2-}]$  est trop faible pour atteindre la condition de précipitation : il n'y a pas de précipité en solution, donc  $[\text{Ag}^+] = c$  et  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] = 0$ , si bien que  $s = c/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ce que l'on retrouve sur la partie gauche de la figure ??.

Lorsque davantage de solution a été versée, mais pas trop encore, le précipité existe mais on peut faire l'approximation que l'argent est présent en solution presque seulement sous forme  $\text{Ag}^+$  et presque pas sous forme  $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ , et on a alors  $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$ . Comme le précipité est présent, le système est dans état d'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'applique et donc

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] = K_s$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s + \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K_s \quad \text{soit} \quad \log s = -\frac{1}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] - \frac{1}{2} \log K_s - \log 2$$

La courbe de solubilité doit donc avoir l'allure d'une droite de pente  $-1/2$ , ce que l'on retrouve bien sur la figure ??, portion « au milieu à gauche ».

Ensuite, lorsque la concentration en sulfite devient suffisamment grande, le précipité est en grande partie repassé en solution sous forme de l'ion  $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ . En supposant cette fois  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \gg [\text{Ag}^+]$ , on a  $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$ . Comme le précipité est toujours présent, le système est dans un état d'équilibre chimique, et d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} = K'$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s - 3 \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K' \quad \text{soit} \quad \log s = \frac{3}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} \log K' - \log 2$$

La courbe de solubilité est donc une droite de pente  $3/2$ , ce qui se retrouve sur la figure ?? dans sa partie « au milieu à droite ».

Enfin, lorsque  $[\text{SO}_3^{2-}]$  est grand, on a rupture de l'équilibre de redissolution : il n'y a plus du tout de précipité en solution, et la totalité de l'argent se trouve en solution sous forme de  $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$  à la concentration  $c$ . On a alors  $s = c/2$  qui prend une valeur constante, ce qui se retrouve sur la partie de droite de la figure ??.

**4** Comme la quantité de matière  $n_0$  apportée en ions sulfite est connue, le calcul de concentration initiale est simple,

$$[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme seules quelques gouttes de solution A sont ajoutées, on néglige bien sûr la dilution de la solution B.

Ainsi, le quotient réactionnel de la réaction de dissolution à l'instant initial vaut

$$Q_{r,i} = C_B^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-13,8}.$$

Il y a donc évolution spontanée en sens inverse de la réaction, donc **formation de précipité**.

Pour déterminer complètement l'état final, procédons à un bilan de matière.

	$2 \text{Ag}^+$	+	$\text{SO}_3^{2-}$	=	$\text{Ag}_2\text{SO}_3$
état initial	$n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$		0
état d'équilibre	$n_i(\text{Ag}^+) - 2\xi_f$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) - \xi_f$		$\xi_f$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $K = 1/K_s = 10^{13,8}$  : on peut donc la considérer comme quasi-totale, avec  $\xi_f \simeq \xi_{\max} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ .

$$n_f(\text{Ag}^+) \simeq n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3) \simeq n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}.$$

Enfin, la quantité de matière du réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+]_f^2 [\text{SO}_3^{2-}]_f = K_s \quad \text{d'où} \quad \boxed{[\text{SO}_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{K_s}{C_B^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

On constate  $[\text{SO}_3^{2-}]_f \ll [\text{SO}_3^{2-}]_i$ , ce qui légitime l'hypothèse de transformation totale.

**5** Comme le précipité est présent en solution, alors les deux équilibres sont atteints simultanément. D'après les deux lois d'action des masses, on a donc

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]_f^3 \simeq \frac{K' K_s^3}{C_B^6}$$

ce qui donne

$$\boxed{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f = \sqrt{\frac{K' K_s^3}{C_B^6}} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

On constate que  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f \ll [\text{Ag}^+]_f$ , signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.

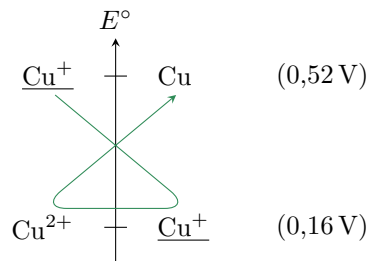
#### Exercice 4 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation



▷ Loi de Nernst ;

▷ Produit de solubilité.

**1** On le constate à partir de la règle du gamma : on a dismutation de  $\text{Cu}^+$  selon la réaction



**2** L'équation de dissolution du précipité d'iodure de cuivre s'écrit  $\text{CuI} = \text{Cu}^+ + \text{I}^-$ . Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion  $\text{I}^-$ , et s'écrivent



**3** Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$\boxed{E = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{1} .}$$

Comme le précipité  $\text{CuI}$  est par hypothèse présent (sinon écrire les demi-équations n'aurait aucun sens!), la concentration  $[\text{I}^-]$  peut être reliée au produit de solubilité,

$$[\text{Cu}^+][\text{I}^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{I}^-] = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]} .$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel à l'équilibre. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log [\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 \text{p}K_s = -0,14 \text{ V}.$$

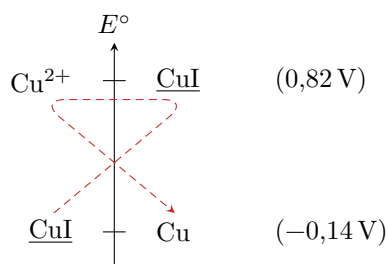
De même,

$$E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,059 \log ([\text{Cu}^{2+}] [\text{I}^-]) = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}] K_s}{[\text{Cu}^+]}$$

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,059 \text{p}K_s = 0,82 \text{ V}.$$

4 Plaçons sur un axe des potentiels standard les couples impliquant le précipité :



On constate que la dismutation de  $\text{CuI}$  ne peut avoir lieu : le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.