



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

Chimie des solutions aqueuses

Exercice 1 : Décomposition de l'eau oxygénée

PT chimie 2018 | 💡 2 | ✂ 2 | ⚙



▷ Cinétique chimique.

31 Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'accélérer la vitesse d'une réaction à composition et température fixées sans modifier l'état final. Il modifie le mécanisme réactionnel microscopique mais est régénéré en fin de réaction, il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan.

32 Le catalyseur permet d'augmenter la constante de vitesse, ou de façon équivalente de diminuer le temps de demi-réaction. Des courbes d'avancement en fonction du temps sont représentées figure 1.

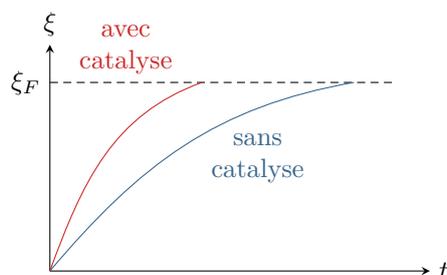


Figure 1 – Action d'un catalyseur.

Je ne sais pas bien quel schéma l'auteur du sujet espère obtenir, pas sûr que ces courbes correspondent à la réponse souhaitée !

33 La réaction a lieu en phase aqueuse, et le platine est un solide. Il s'agit donc d'une **catalyse hétérogène**.

34 Par définition, si la réaction est d'ordre q ,

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^q.$$

35 L'eau oxygénée est un réactif, donc

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \quad \text{d'où} \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2].$$

Par séparation des variables et intégration,

$$\int_{C_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} d[\text{H}_2\text{O}_2] = -k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{C_0} = -kt,$$

et ainsi

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_0 e^{-kt}.$$

36 Si $q = 2$ alors l'équation devient

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

De même,

$$-\int_{C_0}^{[H_2O_2]} \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]^2} = k \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \frac{1}{[H_2O_2]} - \frac{1}{C_0} = kt$$

et ainsi

$$[H_2O_2] = \frac{C_0}{1 + C_0 kt}$$

37 Si la cinétique est d'ordre 1, alors la courbe représentant $\ln[H_2O_2]$ en fonction du temps est une droite de pente $-k$. Si la cinétique est d'ordre 2, c'est cette fois la courbe représentant $1/[H_2O_2]$ en fonction du temps qui est une droite. Le tracé sur papier millimétré (que je vous laisse faire!) montre que **la cinétique est du premier ordre**. Déterminer la pente conduit à

$$k = 0,06 \text{ min}^{-1}$$

38 Le temps de demi-réaction est le temps auquel la concentration en H_2O_2 est égale à la moitié de sa valeur initiale. Ainsi,

$$[H_2O_2](t_{1/2}) = C_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{C_0}{2} \quad \text{soit} \quad -kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2} \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq 10 \text{ min.}$$

39 Graphiquement,

$$\ln \frac{[H_2O_2]_{1/2}}{C_0} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

ce qui donne

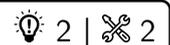
$$\ln[H_2O_2]_{1/2} = \ln C_0 - \ln 2 = -3,3$$

ce qui donne, par lecture graphique,

$$t_{1/2} = 11,7 \text{ min.}$$

40 Si la réaction avait été réalisée à température plus élevée, elle aurait été plus rapide donc la constante de vitesse aurait augmenté et le temps de demi-réaction **diminué**.

Exercice 2 : Précipitation sélective des sulfures métalliques



▷ *Précipitations successives.*

1 Utilisation des constantes d'acidité.

$$S = [S^{2-}] + \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[S^{2-}]^2[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \quad \text{d'où} \quad [S^{2-}] = \frac{S}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

2 pH faible, inférieur à 7. $S \simeq [H_2S] = \frac{[S^{2-}]^2[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$ et ainsi $[S^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[H_3O^+]^2}$.

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

$$K_s = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[H_3O^+]^2}[M^{2+}]$$

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 :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}S + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \log[M^{2+}] - \text{p}K_s)$$

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

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

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

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

💡 3 | ✂ 2



▷ Critère de précipitation ;

▷ Facteurs d'influence sur la solubilité.

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

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

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

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.

	2Ag^+	+	SO_3^{2-}	=	Ag_2SO_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	$n_i(\text{Ag}^+) - 2\xi_f$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) - \xi_f$		ξ_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,

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

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

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

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.