

CHIMIE DES SOLUTIONS

CS 1 : Purification d'un précipité. (Centrale)

Un précipité obtenu par filtration puis séché contient 3,03 g de sulfate de plomb et 2,72 g de sulfate de calcium. On désire en éliminer le calcium. Expliquer pourquoi cela est possible par simple dissolution du précipité dans l'eau et déterminer le volume d'eau à utiliser. Quelle masse de sulfate de plomb perd-on lors de cette purification ?

Produits de solubilité : $pK_s(\text{CaSO}_4) = 4,6$; $pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$.

Masses molaires en grammes : $M(\text{Ca}) = 40$; $M(\text{S}) = 32$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Pb}) = 207$.

CS 2 : Précipitation des sulfures. (Centrale)

On s'intéresse à une solution contenant les cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} à la même concentration totale $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution contient également des ions sulfure S^{2-} , susceptibles de précipiter avec chacun de ces cations.

Les produits de solubilité des sulfures métalliques correspondants sont les suivants :

$$pK_s(\text{CuS}) = 35 - pK_s(\text{ZnS}) = 21 - pK_s(\text{FeS}) = 17 - pK_s(\text{MnS}) = 10.$$

Au-dessus de cette solution règne une atmosphère gazeuse contenant du sulfure d'hydrogène H_2S , diacide conjugué de l'anion S^{2-} , à une pression maintenue constante ; on admet que ce dispositif expérimental permet de maintenir une concentration constante en H_2S aqueux, égale à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les constantes d'acidité du sulfure d'hydrogène sont :

$$pK_{a1} = 7 - pK_{a2} = 13.$$

Le pH de la solution est fixé grâce à des solutions tampon appropriées et peut être modifié à volonté. On note $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- 1- Exprimer la concentration en anions sulfure dans la solution étudiée, en fonction de h , de C_0 et des constantes d'acidité de H_2S .
- 2- On s'intéresse au précipité de sulfure de Manganèse MnS . Expliquer qualitativement s'il faut se placer à un pH faible ou élevé pour voir ce précipité apparaître. Déterminer le pH de début de précipitation de MnS , d'abord littéralement en fonction des données puis numériquement. Faire de même pour les sulfures de Cuivre, de Zinc et de Fer.
- 3- On considère que la précipitation est « terminée » lorsqu'on a atteint un pH pour lequel 99,9% du cation métallique est sous forme solide. Déterminer les pH de fin de précipitation des quatre sulfures métalliques étudiés.
- 4- Dédurre des calculs précédents une méthode de séparation des cations métalliques contenus dans la solution de travail.

CS 3 : Autour du chrome. (X)

Le trioxyde de chrome CrO_3 est un oxyde très soluble dans l'eau. Il donne le diacide H_2CrO_4 caractérisé par les pK_a valent 0,75 et 6,45. Par ailleurs, en solution, les ions chromates CrO_4^{2-} (jaunes) peuvent former un dimère, l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orangé), selon la réaction : $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$ de constante K_1 telle que $\log(K_1) = 14,5$.

- 1- Donner l'équation de formation de la réaction de l'ion dichromate à partir de l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- . Déterminer l'expression et la valeur numérique de la constante K_2 de cet équilibre.
- 2- On considère une solution aqueuse d'hydrogénochromate de potassium de concentration totale en élément chrome égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Montrer qu'en milieu acide et sur une large gamme de pH que l'on précisera, les concentrations en ions hydrogénochromate et dichromate sont indépendantes du pH . Calculer ces concentrations.

- 3- Quel est le pH d'une solution obtenue en introduisant $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de trioxyde de chrome dans 100 mL d'eau pure ? Même question si on introduit $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.
- 4- On s'intéresse maintenant à des pigments utilisés en peinture, et en particulier au pigment jaune $PbCrO_4$ appelé « jaune de chrome », obtenu par action de l'ion chromate sur un sel de plomb ; on néglige désormais la dimérisation de CrO_4^{2-} . On donne :
- $PbCrO_4(s) = Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$ Constante $K_{s1} = 10^{-13}$
(jaune)
- $MnS(s) = Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$ Constante $K_{s2} = 10^{-9,6}$
(rose)
- $PbS(s) = Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$ Constante $K_{s3} = 10^{-27,8}$
(bleu-noir)
- 4a- Pour étudier les risques liés à l'utilisation du jaune de chrome en peinture, on réalise ce précipité, on le récupère par filtration puis on le lave dans de l'eau pure de $pH = 7$. Quelle est la teneur en plomb de cette eau de lavage ? Dépasse-t-elle la norme de $50 \mu g \cdot L^{-1}$ en plomb ? La masse molaire du plomb vaut $207 g/mol$.
- 4b- Même question si on lave le précipité avec de l'eau de pluie de $pH = 5,5$.
- 4c- Un mélange de jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose permet d'obtenir un rose couleur chair, très utile pour peindre les visages. Toutefois, dans les ouvrages de peinture, on déconseille ce mélange. Pourquoi ?

CS 4 : Autour du cadmium. (Première tiers d'un oral de l'X)

Données : Numéro atomique du cadmium : 48 $E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 V$
 $pK_a(Cd^{2+}/Cd(OH)^+) = 9$ $pK_s(Cd(OH)_2) = 14,4$

- 1- Donner la structure électronique de Cd. En déduire ses degrés d'oxydation stables.
- 2- Cd^{2+} a des propriétés acidobasiques : il réagit avec l'eau pour donner $Cd(OH)^+$. Déterminer le pH d'une solution obtenue en introduisant $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ d'ions Cd^{2+} dans l'eau pure.
- 3- On ajoute des ions OH^- dans la solution précédente. Déterminer le pH d'apparition du solide $Cd(OH)_2$.
- 4- Ecrire les couples redox $Cd(II)/Cd(0)$ mis en jeu en-deçà et au-delà de ce pH puis déterminer les équations des droites associées sur un diagramme E-pH.

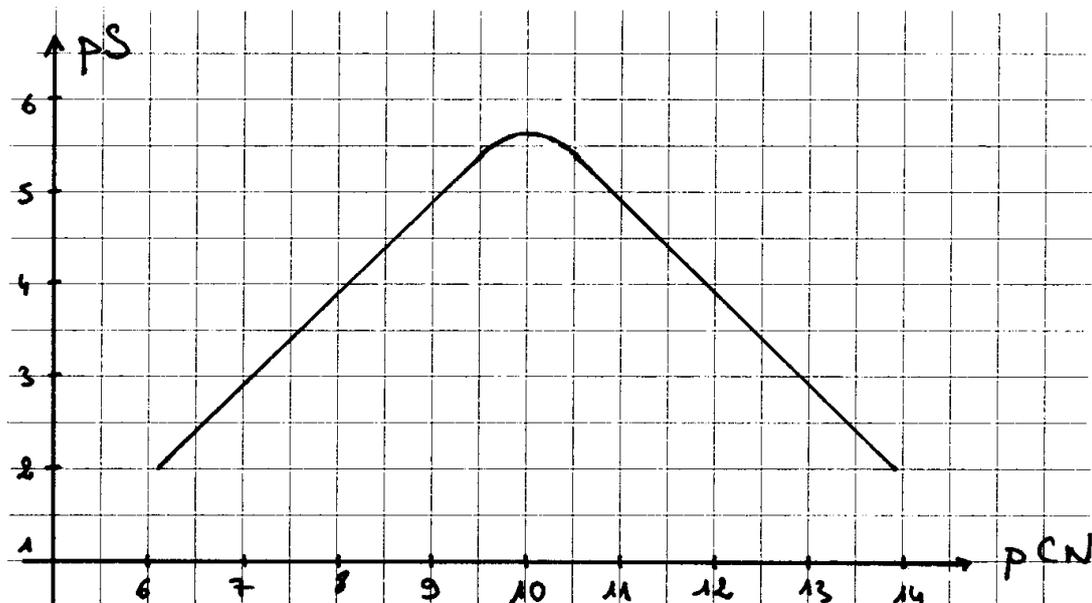
CS 5 : Propriétés du cyanure. (X)

On précise que le nitrate d'argent et le cyanure de sodium sont des sels totalement solubles.

- 1- Donner la configuration électronique du carbone ($Z = 6$). Expliquer lequel du carbone ou de l'azote ($Z = 7$) est le plus électronégatif.
- 2- Proposer une formule de Lewis pour l'anion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique HCN. Existe-t-il différentes formes mésomères ?
- 3- Justifier le caractère basique au sens de Brønsted de CN^- puis calculer le pH d'une solution de cyanure de sodium à $0,01 mol/L$ sachant que : $pK_a(HCN / CN^-) = 9,3$.

On s'intéresse maintenant aux équilibres chimiques mis en jeu dans les solutions aqueuses contenant du cyanure d'argent $AgCN$, sel peu soluble de couleur blanche que l'ion argent (I) forme avec l'anion cyanure, dont le produit de solubilité vaut : $pK_s = 15,9$. On considère une solution de nitrate d'argent de concentration $C_0 = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ dans laquelle on verse lentement une solution de cyanure de sodium (concentration non précisée). Dans cette partie, on ne prend pas en compte le caractère basique de l'anion cyanure.

- 4- En négligeant tout autre équilibre que celui de précipitation de AgCN , tracer un diagramme d'existence du cyanure d'argent sur un axe $p\text{CN}$. Commenter.
- 5- En réalité, on constate que lorsqu'on ajoute suffisamment de cyanure de sodium à la solution de nitrate d'argent, le précipité de cyanure d'argent qui apparaît d'abord se redissout. Une recherche des propriétés des ions mis en jeu nous apprend que l'argent peut former avec le cyanure un ion complexe : $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ dont la réaction de formation a une constante notée β_2 telle que $\log \beta_2 = 20$.
- 5a- Tracer un diagramme de prédominance entre Ag^+ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ sur un axe $p\text{CN}$.
- 5b- Expliquer pourquoi la concentration en cyanure dans la solution de nitrate d'argent lors de l'apparition du précipité AgCN est bien celle calculée à la question 4.
- 5c- Quelle réaction observe-t-on lorsqu'on continue à ajouter le cyanure de sodium après apparition du précipité, qui explique sa redissolution ?
- 5d- En exploitant le résultat de la question 5.a, calculer la concentration en cyanure au moment de la redissolution puis corriger le diagramme d'existence de la question 4.
- 6- On se limite maintenant au domaine d'existence de AgCN et on s'intéresse à sa solubilité S .
- 6a- Rappeler la définition de la solubilité d'un solide et expliquer pourquoi, dans le cas étudié ici, S s'écrit : $S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$.
- Le graphe ci-après représente l'évolution de $pS = -\log(S)$ en fonction de $p\text{CN}$. Les questions suivantes ont pour but de retrouver les résultats figurant sur ce graphe.
- 6b- En utilisant les résultats précédents et en effectuant les approximations nécessaires, exprimer pS en fonction de $p\text{CN}$ pour $p\text{CN} < 9,5$ puis $p\text{CN} > 10,5$.
- 6c- Pour l'intervalle $[9,5 ; 10,5]$, exprimer S en fonction de $[\text{CN}^-]$ et des constantes d'équilibre ; en déduire la valeur de $p\text{CN}$ pour laquelle la solubilité est minimum ainsi que les valeurs S_{\min} et pS_{\min} associées.
- 6d- Montrer qu'on peut très simplement, à partir de l'expression de S obtenue à la question c), retrouver les bornes du domaine d'existence de AgCN .
- 6e- Montrer que si C_0 est inférieure à une limite C_{\min} que l'on calculera, on ne verra jamais le précipité de cyanure d'argent apparaître.
- 7- On prend maintenant en compte la basicité des anions cyanure. Calculer le pH mesuré aux limites d'apparition et de disparition du précipité de cyanure d'argent en négligeant l'autoprotolyse de l'eau. Commenter.



CS 6 : Mesure du pK_a du BBT.

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré de couleur jaune en milieu acide et de couleur bleue en milieu basique.

- 1- On dispose d'une solution mère de BBT de concentration $C = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 7$ qui correspond à la zone dite de teinte sensible, de couleur verte. On remplit 3 cuves du spectrophotomètre et par ajout d'une goutte d'acide fort dans l'une et d'une goutte de base forte dans une autre, on obtient 3 solutions de pH respectivement égaux à 1 (jaune), 7 (vert) et 13 (bleue sombre).
- 2- On trace alors les spectres d'absorption de ces 3 solutions en faisant varier la longueur d'onde entre 400 et 750 nm et en refaisant le blanc à chaque fois.
- 3- Rappeler la loi de Beer-Lambert et tracer qualitativement l'allure de ces spectres.
- 4- Les 2 spectres associés aux solutions de pH 1 et 13 se coupent en un point dit isobestique. Quelle est la propriété du point isobestique du point de vue spectrophotométrique ? justifier que le spectre associé à la solution de pH 7 passe également par ce point.
- 5- En se plaçant à une longueur d'onde fixée, différente de celle du point isobestique, montrer que la comparaison des 3 absorbances, notées A_1 , A_7 et A_{13} , permet d'obtenir le pK_a associé au BBT. On montrera que :
$$\text{p}K_a = 7 - \log\left(\frac{A_1 - A_7}{A_7 - A_{13}}\right)$$
- 6- Proposer une méthode permettant d'obtenir le pK_a avec un maximum de précision, à partir de ces 3 solutions.
- 7- Proposer une autre méthode basée sur la mesure de l'absorbance de la solution en fonction du pH .

Bonus : Extrait d'un exercice posé à l'X.

On considère les éléments situés sur la colonne de l'azote dans la classification périodique : N ($Z=7$), P ($Z=15$), As ($Z=33$), Sb ($Z=51$).

- 1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental. Déterminer la configuration électronique des éléments considérés dans leur état stable.
- 2- Attribuer à chaque élément son énergie de première ionisation (EI), son électro-négativité (EN) et son rayon de covalence (r). On donne dans un ordre quelconque les valeurs EI , EN et r pour chacune des espèces :
 EI (eV) : 9,79 ; 14,53 ; 8,61 ; 10,49
 EN : 2,19 ; 3,04 ; 2,18 ; 2,05
 r (Å) : 0,71 ; 1,19 ; 1,07 ; 1,40