

Chimie des solutions aqueuses

Chapitre 14a

I - Acides et bases

1 Couleur des fleurs

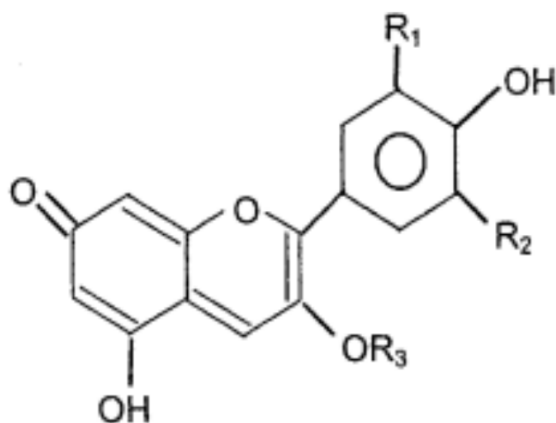


Figure 1: Molécule d'anthocyanines à gauche et hortensias bleues à droite.

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice. L'espèce HA peut appartenir à deux couples : $\text{H}_2\text{A}^+ / \text{HA}$ de $\text{pK}_{\text{a}1} = 4,3$ et HA / A^- de $\text{pK}_{\text{a}2} = 7$. L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue. On rappelle que $\text{pK}_{\text{e}} = 14$.

1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted. Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.
2. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.
3. Le pH d'une solution contenant HA est de 10. À partir de l'expression de K, évaluer littéralement, puis calculer le rapport :

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad (1)$$

En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

4. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{a1} et K' ?
5. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

2 Pluie acide

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, dans l'eau, le CO_2 dissout se présente sous la forme d'un diacide où $CO_2(aq)$ est équivalent à H_2CO_3 , et donne lieu à des équilibres acido-basiques. La teneur en CO_2 de l'air, naturellement de 0,035%, varie avec la température, la pression et le milieu (agglomération, industries, ...) et peut atteindre 0,10%.

On considère de l'eau de pluie en équilibre avec le $CO_2(g)$ de l'atmosphère, à 298 K, la pression totale étant de 1 bar et la teneur en $CO_2(g)$ de 0,035%.

1. Quelle est la pression partielle de $CO_2(g)$ à l'équilibre ?
2. L'équilibre $CO_2(g) = CO_2(aq)$ a pour constante d'équilibre $3,37 \cdot 10^{-2}$ à 298 K. Calculer, à 298 K, la concentration en $CO_2(aq)$ dans l'eau de pluie, à l'équilibre .
3. Écrire la réaction entre le $CO_2(aq)$ et l'eau. Pour simplifier, on pourra écrire H_2CO_3 .
4. Calculer sa constante d'équilibre.
5. À partir de la concentration en $CO_2(aq)$ (ou H_2CO_3) à l'équilibre calculé au 2), déterminer la concentration en ion oxonium à l'équilibre. En déduire le pH de l'eau de pluie.
6. Dans le calcul précédent, on n'envisage que la première acidité du dioxyde de carbone dissout. Vérifier sans calcul que l'espèce CO_3^{2-} est effectivement négligeable à ce pH.

Données. Constantes d'acidité K_a : H_2CO_3 / HCO_3^- : $pK_{a1} = 6,4$; HCO_3^- / CO_3^{2-} : $pK_{a2} = 10,3$, produit ionique de l'eau K_e : $pK_e = 14$.

3 Dosage de l'acidité d'un vin (difficile)

Le vin est une boisson acide dont le pH est compris entre 2.70 et 3.70. Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles (certains sont présents dans le raisin et d'autres apparaissent au cours de l'élaboration du vin) dont six organiques sont les plus abondants :

- l'acide tartrique $HOOC - CH(OH) - CH(OH) - COOH$ de pK_a 3.04 et 4.34 et de masse molaire 150 g mol^{-1} ;

- l'acide malique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ de pK_a 3.46 et 5.14 et de masse molaire 134 g mol^{-1} ;
- l'acide citrique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ de pK_a 3.15, 4.71 et 6.41 et de masse molaire 192 g mol^{-1} ;
- l'acide lactique $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ de pK_a 3.90 et de masse molaire 90.0 g mol^{-1} ;
- l'acide succinique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ de pK_a 4.16 et 5.61 et de masse molaire 118 g mol^{-1} ;
- l'acide acétique $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ de pK_a 4.80 et de masse molaire 60.0 g mol^{-1} .

Le contrôle des acides présents dans un vin est très important car ces acides conditionnent les qualités gustatives du vin, le pH quant à lui agit sur la stabilité du vin. On peut lire dans un traité d'œnologie :

l'acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. Un excès d'acidité donne un vin trop nerveux, souvent maigre ; alors qu'une carence en acidité donne un vin mou, de faible qualité.

On étudie un vin rouge (Bordeaux Supérieur 2002) dont l'analyse fait apparaître les données dans le tableau ci-contre.

On se propose ici de mesurer la concentration des six acides organiques prépondérants présents dans ce vin rouge.

acide tartrique	2.24 g L^{-1}
acide malique	0.05 g L^{-1}
acide citrique	0.08 g L^{-1}
acide lactique	1.90 g L^{-1}
acide succinique	1.04 g L^{-1}
acide acétique	0.03 g L^{-1}
acidité totale	5.20 g L^{-1}

L'acidité totale d'un vin est la quantité n d'ions H_3O^+ libérable par litre de vin que l'on exprime en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de $50.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon de vin à tester à $\text{pH} = 7.00$.

On place un volume $V = 10.0 \text{ mL}$ de vin dans un bécher, le dosage s'effectue par suivi pH-métrique avec une solution de soude de concentration $C_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On mesure le pH en fonction du volume v_s de soude versé et on obtient la courbe de la figure 2.

On observe une équivalence pour un volume de soude versé de $v_e = 10.5 \text{ mL}$ correspondant à un $\text{pH}_e = 7.00$.

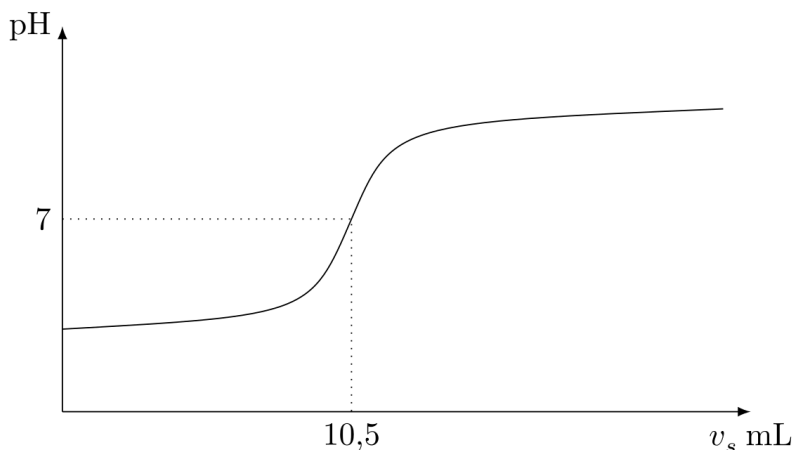


Figure 2: Dosage d'un vin

1. Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage fait apparaître un seul saut de pH, justifier ce fait.
2. La courbe de dosage montre que ce vin peut être modélisé par une solution de monoacide faible AH de $pK_a = 4.00$. Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction de dosage. Calculer la constante d'équilibre K_r de cette réaction. Conclure.

On donne la constante d'acidité du couple H_2O/OH^- : $K_e = 10^{-14}$.

3. Lister les espèces majoritaires à l'équivalence et en déduire la réaction prépondérante. Quel serait le pH à l'équivalence de ce titrage en considérant que le volume de soude versé à l'équivalence vaut bien $v_e = 10.5 \text{ mL}$.

Justifier que prendre le volume versé pour obtenir $pH = 7.00$ est une bonne estimation du volume versé à l'équivalence.

4. En modélisant toujours les acides de ce vin par un monoacide faible AH de $pK_a = 4,00$, calculer n . On rappelle que n est une concentration à exprimer en mmol L^{-1} . Ce vin est-il commercialisable ?
5. Exprimer puis calculer le pH du vin étudié. On modélise toujours le vin par un monoacide AH de $pK_a = 4,00$ à une concentration n .
6. En France, cette acidité est souvent exprimée en grammes d'acide sulfurique H_2SO_4 par litre. Par définition, un litre de vin à m grammes de H_2SO_4 nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution de H_2SO_4 préparé par dissociation de m grammes d'acide H_2SO_4 pur. Calculer l'acidité m (exprimée en grammes par litre d'acide sulfurique) en considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse molaire 98 g mol^{-1} . Commenter.

7. Pour l'Union Européenne, l'acidité d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique par litre. Un litre de vin à m' grammes d'acide tartrique nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution d'acide tartrique préparée par dissociation de m' grammes d'acide tartrique pur. Calculer m' (exprimée en grammes par litre d'acide tartrique) en considérant que l'acide tartrique est un diacide fort.

II - Précipitation

4 Déphosphatation des eaux (résolution de problème)

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient, différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$.

Un effluent aqueux contient une concentration totale en phosphore $C_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et une concentration totale $C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ d'azote. Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,2.

On introduit, sans modification de volume, du chlorure de magnésium MgCl_2 , sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate PO_4^{3-} en struvite.

Données : (à 25 °C)

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
- Constantes d'acidité
 - $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- : K_{a1} = 10^{-2,1} ;$
 - $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} : K_{a2} = 10^{-7,2} ;$
 - $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-} : K_{a3} = 10^{-12,4} ;$
 - $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 : K_{a4} = 10^{-9,2}$
- Equilibre de dissolution de la struvite : $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ ;$
Produit de solubilité de la struvite : $K_s = 10^{-11}$
- Masse molaire du chlorure de magnésium : $M(\text{MgCl}_2) = 95 \text{ g/mol}$

1. A quelle condition sur la concentration initiale en Mg^{2+} observe-t-on la précipitation de la struvite ?
2. En déduire la masse minimale m_{\min} de chlorure de magnésium que l'on doit introduire dans 5 m^3 d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.

5 Précipitations compétitives

On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $C_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, AgCl et AgI . Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1% de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données. $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$

1. Déterminer la concentration minimale en Ag^+ à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.
2. Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

6 Le chrome

Du grec khrôma ou du latin chroma (couleur).

Il a été découvert par Louis Vauquelin en 1797. Il est présent dans la croûte terrestre (0,03%) , où on le trouve sous forme de chromite FeCr_2O_4 . On le trouve également dans le règne végétal dans la canne à sucre, la levure de bière, les noix, les épices et dans le règne animal dans le foie et les graisses. Il est utilisé dans le chromage des métaux, le tannage du cuir, la teinture de tissus, dans les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et un oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur vert émeraude). Il est également employé pour faire des alliages comme l'acier inoxydable (70% Fe, 20% Cr, 10% Ni). Plusieurs de ses sels sont de puissants oxydants.

Données :

- Numéro atomique du chrome : $Z = 24$
 - Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
 - Produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$: $K_{s1} = 10^{-31}$
 - Produit de solubilité de Ag_2CrO_4 : $K_{s2} = 10^{-12}$
1. En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et un complexe $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \quad (2)$$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée sur la figure 3, pour une concentration totale C_0 en chrome III en solution.

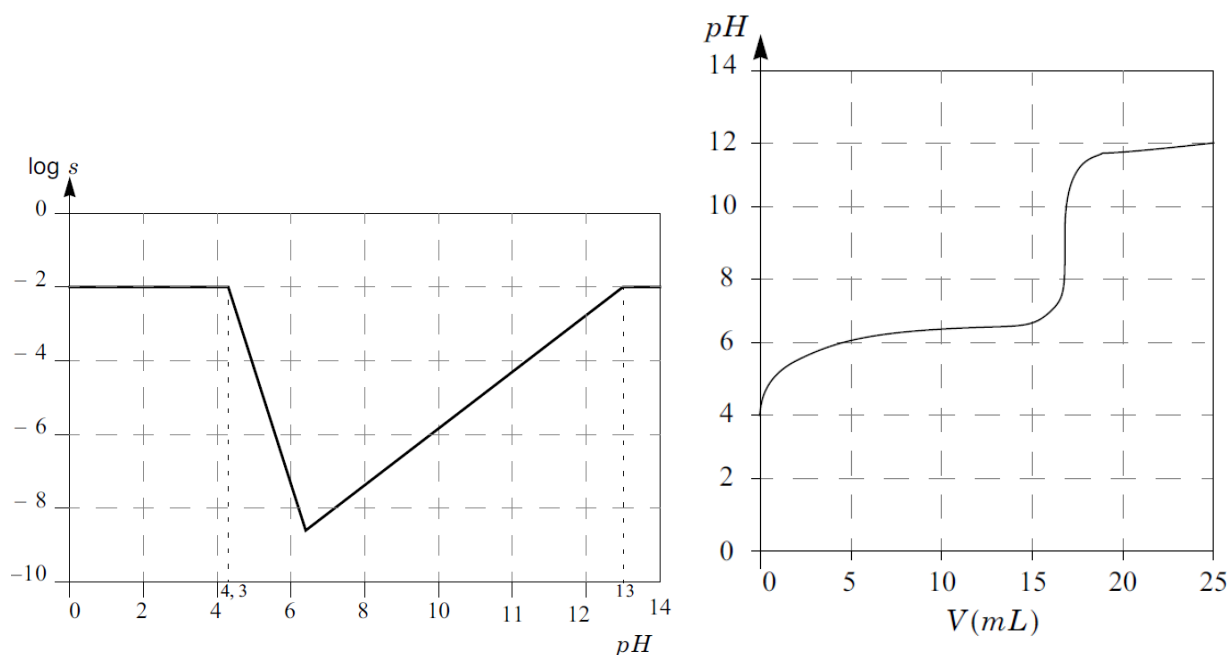
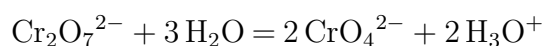


Figure 3: A gauche : Évolution du logarithme décimal de la solubilité s en fonction du pH .
A droite : Titrage d'une solution de dichromate de potassium par une solution de soude.

- Pourquoi peut-on parler pour $\text{Cr}(\text{OH})_3$ d'hydroxyde amphotère ?
 - Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en pH , les domaines de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr^{3+} et de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
 - Quelle est la valeur de C_0 ?
 - Définir le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.
2. Les ions chromate (jaune) CrO_4^{2-} et dichromate (orange) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ donnent lieu à un équilibre acido-basique :



On note K la constante de cet équilibre.

On dose $V_1 = 100.0$ mL d'une solution de dichromate de potassium à la concentration C_1 par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'allure de la courbe de dosage est donnée sur la figure 3 à droite.

- Quelle est la réaction de dosage ?
- Déduire de la courbe de dosage la valeur de C_1 .

- (c) On lit le pH à la demi-équivalence $\text{pH}_A = 6,5$. Exprimer K en fonction de pH_A et C_1 . On négligera l'effet de la dilution au cours du titrage en considérant que le volume total de la solution vaut V_1 quel que soit le volume V de soude versé. En déduire la valeur de K , ainsi que celle de la constante d'équilibre K' de la réaction de titrage.
3. Les ions chromate donnent avec les ions argent Ag^+ un précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 . On néglige dans cette question les propriétés basiques de l'ion chromate.
- (a) Quelle est la solubilité s_2 du chromate d'argent dans l'eau pure ?
- (b) Le produit de solubilité de AgCl vaut $K_{s3} = 10^{-10}$. Quel est le précipité le plus soluble ?
- (c) Déduire des résultats précédents une méthode de dosage des ions chlorure.

III - Oxydoréduction

7 Nombre d'oxydation

Donner le nombre d'oxydation des différents éléments dans les espèces chimiques suivantes : Fe , Na^+ , Fe^{3+} , Cl^- , Ca^{2+} , UO_2 , UO_3 , HClO_4 , ClO_4^- , ClO_3^- .

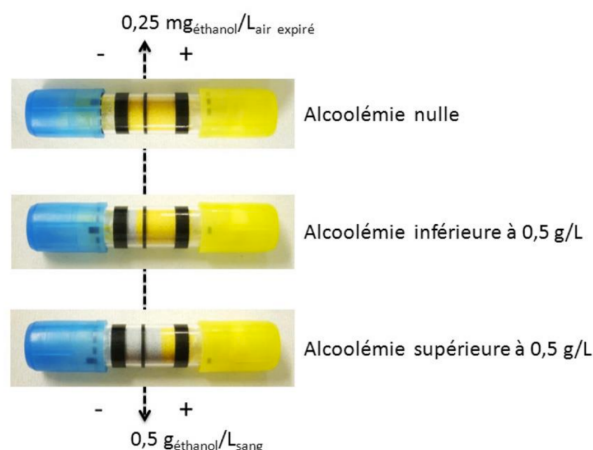
8 Ethylo test

Les éthylo tests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool. L'automobiliste souffle dans le ballon et fait passer l'air à travers le tube. Les vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2000 fois inférieure à celle du sang. Si la coloration verte dépasse le trait témoin sur le tube, le seuil toléré des 0,5 g par litre de sang est dépassé.

La réaction mise en jeu dans l'éthylo test est l'oxydation de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Données.

- Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: $E_1^0 = 1.33 \text{ V}$.



- Couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: $E_2^0 = 0.19 \text{ V}$.
- Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{K}) = 39 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g mol}^{-1}$.

1. Ecrire les demi-équations des couples concernés.
2. En déduire le bilan de la réaction réalisée lors de l'utilisation de l'alcootest.
3. Calculer la constante d'équilibre K^0 de la réaction. Commenter.
4. Déterminer le nombre de moles d'alcool expiré par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de 0,5 g d'alcool par litre de sang.
5. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des 0,5 g d'alcool par litre de sang.

9 Alliage fer-carbone : titrage en retour

L'acier et la fonte sont tous deux des alliages essentiellement composés de fer et de carbone. Si le pourcentage de carbone est supérieur à 2,1 % en masse, il s'agit d'une fonte et sinon il s'agit d'un acier. Ces deux alliages sont très utilisés pour leur résistance mécanique et chimique (acier) et pour leur coulabilité (fonte).

Pour analyser un échantillon d'alliage inconnu, l'expérience suivante est réalisée : on verse 1.5 g d'alliage dans un demi-litre d'acide sulfurique concentré. L'alliage disparaît alors en solution, libérant des bulles de gaz. Au bout d'un certain temps, la solution obtenue est dosée par une solution de permanganate de potassium à la concentration $C_2 = 0,20 \text{ mol/L}$. La couleur violette du permanganate persiste pour un volume versé $V_2 = 25,4 \text{ mL}$.

Couples oxydant-reducteur en jeu :

- 1ère étape : $Fe^{2+}/Fe(s)$ et $H^+/H_2(g)$.
- 2ème étape : MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Masses molaires : $M(Fe) = 55,8 \text{ g/mol}$; $M(C) = 12,0 \text{ g/mol}$.

Déterminer le pourcentage massique en fer de l'échantillon. S'agit-il d'un acier ou d'une fonte ?