

CHIM105B – DS2 – Corrigé

On confondra les notions d'activité et de concentration pour les espèces solubles ($a_X = (X) = \frac{\gamma[X]}{c^0} = [X]$).

On rappelle que l'activité d'un corps condensé pur (seul dans sa phase) est égale à 1.

Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C.

I – (I4) Solubilité du fluorure de calcium

1) Calculer la solubilité de CaF_2 dans l'eau pure.

$$K_s = [Ca^{2+}].[F^-]^2$$

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$\begin{array}{ccc} & s & 2s \\ K_s = & 4s^3 & \end{array}$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) On ajoute 0,02 mole de $CaCl_2$ à 100 mL d'une solution saturée en CaF_2 . Calculer les concentrations en Ca^{2+} et F^- sachant que la dissolution de $CaCl_2$ est totale.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$\begin{array}{ccc} c + s' & & 2s' \\ c \gg s' & & \end{array}$$

$$[Ca^{2+}] \approx c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s \approx c.[F^-]^2$$

$$[F^-] = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Données : $pK_s(CaF_2) = 10,47$. On négligera la formation de HF puisque $pK_a(HF/F^-) = 3,2$.

II – (I7) Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en milieu oxalate

L'acide oxalique $H_2C_2O_4$ est un diacide dont les pK_a sont $pK_{a1} = 1,42$ et $pK_{a2} = 4,30$.

D'autre part l'ion aluminium Al^{3+} , peut donner avec :

- l'ion oxalate, $C_2O_4^{2-}$, un complexe, $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$, de constante de stabilité globale $\beta_3 = 10^{14,6}$;
- l'ion hydroxyde, OH^- , un précipité, $Al(OH)_3(s)$, de produit de solubilité, $K_s = 10^{-36,3}$.

On considère une solution à $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en Al^{3+} .

1) Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde en l'absence d'ions oxalate.

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3(s)$$

$$K_s = [Al^{3+}].[OH^-]^3$$

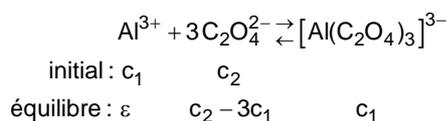
$$[H_3O^+]^3 = \frac{[Al^{3+}].K_e^3}{K_s}$$

début de précipitation, $[Al^{3+}] \approx c_1$

$$pH = 2,23$$

2) Pour montrer que, lorsque l'on introduit des ions oxalate à la concentration $c_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution à $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en Al^{3+} , il n'y a pas précipitation de l'hydroxyde à $pH = 6,3$:

a) calculer la concentration en ion Al^{3+} lorsque l'on introduit des ions oxalate à la concentration $c_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution à $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en Al^{3+} ;



$$\beta_3 = \frac{[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3}$$

$$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \approx [\text{Al}^{3+}]_i = c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_i - 3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} = c_2 - 3c_1 = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 7,32 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

b) montrer qu'il n'y a pas précipitation de l'hydroxyde.

$$\text{pH} = 6,3 \text{ donc } [\text{OH}^-] = 10^{-7,7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 5,82 \cdot 10^{-39} < K_s$$

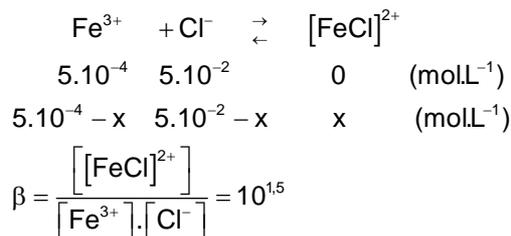
3) À quelle valeur de pH le précipité apparaît-il ?

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}$$

$$\text{pH} = 7,05$$

III – (I4) Complexation des ions fer III par les ions chlorure

Déterminer les concentrations à l'équilibre lorsque l'on mélange 100 mL d'une solution d'ions fer III, Fe^{3+} , à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 100 mL d'une solution d'ions chlorure, Cl^- , à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



$$x \ll 5 \cdot 10^{-2} \text{ donc } \beta = \frac{x}{(5 \cdot 10^{-4} - x) \cdot 5 \cdot 10^{-2}}$$

$$x = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \beta}{1 + 5 \cdot 10^{-2} \beta} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (approximation vérifiée).}$$

$$[\text{FeCl}]^{2+} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

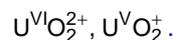
$$[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donnée : Constante de stabilité du complexe $[\text{FeCl}]^{2+}$: $10^{1,5}$.

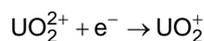
IV – (I7) Couples oxydo-réducteur de l'uranium

On donne les potentiels standard des couples $\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$: $E_1^0 = 0,062 \text{ V}$ et $\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}$: $E_2^0 = 0,612 \text{ V}$.

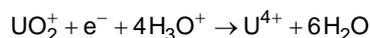
1) Quels sont les nombres d'oxydation de l'uranium dans les ions UO_2^{2+} et UO_2^+ .



2) Ecrire les demi-réactions d'oxydo-réduction et les relations de Nernst des couples $\text{UO}_2^{2+} / \text{UO}_2^+$ et $\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}$.

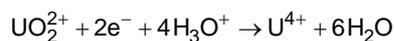


$$E_1 = E_1^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{UO}_2^+]}$$



$$E_2 = E_2^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{UO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]}$$

3) Ecrire la demi-réaction d'oxydo-réduction et la relation de Nernst du couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$.



$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]}$$

4) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$.

$$E_1 = E_2 = E_3$$

$$\text{Donc } 2E_3 = E_1 + E_2$$

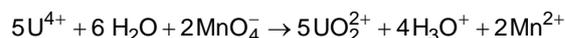
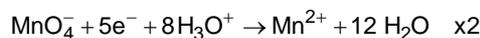
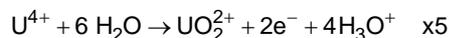
$$2E_3 = 2E_3^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} = E_1^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{UO}_2^+]} + E_2^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{UO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]}$$

$$2E_3^0 = E_1^0 + E_2^0$$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,337 \text{ V}$$

On envisage de doser les ions U^{4+} par les ions permanganate, MnO_4^- .

5) Ecrire la réaction bilan du dosage.



Dans $v_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'ions U^{4+} à la concentration c_1 , un volume $v_2 = 16 \text{ mL}$ d'une solution d'ions MnO_4^- de concentration $c_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ est versée pour atteindre l'équivalence.

6) Calculer la concentration c_1 .

A l'équivalence :

ne^- cédés par le réducteur = ne^- captés par l'oxydant

$$\text{Soit, } 2c_1 \cdot v_1 = 5c_2 \cdot v_2$$

$$\text{Donc, } c_1 = \frac{5c_2 \cdot v_2}{2v_1} = \frac{5 \times 0,05 \times 16}{2 \times 20} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Données : $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,0592}{n} \log$ à 25°C ; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : E_4^0 = 1,507 \text{ V}$.