

## DS2 Chimie des solutions (1,5 h)

### I. Préparation d'une solution tampon ammoniacal de pH voisin de 10

<http://labos-education.unsa.org/tous/PreparationSolutionsTampons.pdf>

Dans une fiole jaugée de 1 litre, introduire 70 g de chlorure d'ammonium. Le dissoudre dans environ 200 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Ajouter 570 cm<sup>3</sup> de solution ammoniacale de densité 0,91 (30% massique). Compléter à 1 litre.

Pour les utilisations, la solution est diluée 10 fois.

La constante d'acidité du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> est pKa = 9,2.

Expression du coefficient d'activité :  $\log \gamma_i = -0,51 * z_i^2 * \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

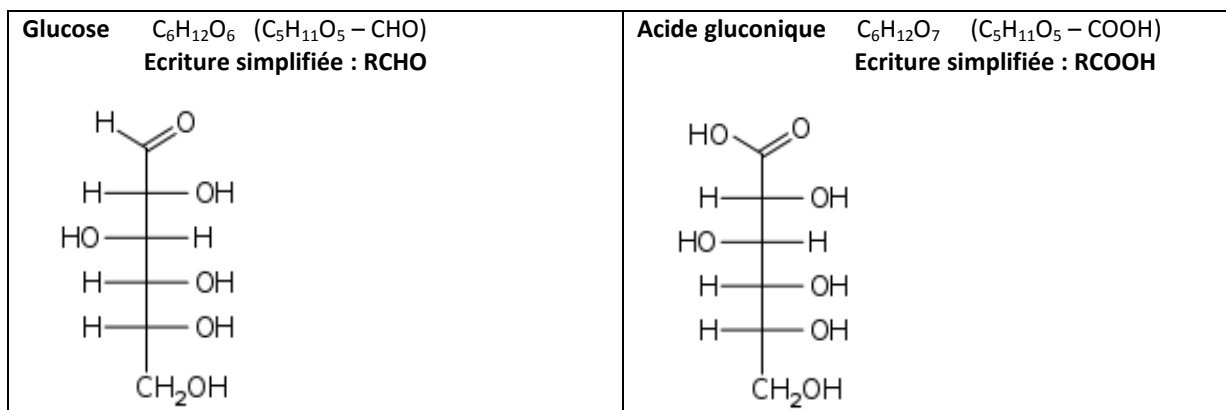
Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : M(NH<sub>4</sub>Cl) = 52,5 g.mol<sup>-1</sup> M(NH<sub>3</sub>) = 17 g.mol<sup>-1</sup>

- Vérifier que les concentrations de la solution diluée sont [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=0,133 mol.L<sup>-1</sup> et [NH<sub>3</sub>]=0,915 mol.L<sup>-1</sup>.
- Calculer le pH de la solution diluée en considérant que l'activité des espèces est égale à leur concentration. Dans quelle condition cette approximation est-elle valable ?
- Reprenre le calcul du pH de la même solution en prenant en compte l'activité.
- Un pH mètre détecte 0,01 unité de pH, peut-on considérer que l'approximation du 1<sup>er</sup> calcul est valable ?
- En travaux pratiques, dans quelle expérience vous avez utilisé une solution tampon à pH = 10 ?

### II. Oxydation du glucose (figure 1)

CAPES physique chimie (concours externe 2005) caractère réducteur du glucose.

Le glucose est qualifié de sucre réducteur, c'est à dire que la forme ouverte du D-glucose peut être oxydée sélectivement en acide gluconique ou en ion gluconate selon le pH de la solution. Le diagramme E-pH du glucose est proposé ci-dessous. La concentration totale maximale est égale à 1,0 10<sup>-2</sup> mol/L. Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations sur les droites frontières.



- La solubilité du glucose dans l'eau est 900g.L<sup>-1</sup> à 25°C. Quel mécanisme peut-on évoquer pour expliquer la solubilité ?
- Ecrire la demi-équation correspondant à l'oxydation du glucose à pH = 0, utiliser les écritures simplifiées RCHO et RCOOH.
- Quelle est la valeur du potentiel standard du couple glucose/acide gluconique ? expliquer votre réponse ?
- Sur le graphe, que représente la valeur particulière pH = 3 ?
- Etude à pH = 10 :
  - Ecrire la demi-équation correspondant à l'oxydation du glucose à pH = 10 ainsi que la relation de Nernst associée.
  - Déterminer le potentiel standard du couple énoncé ci-dessus.
  - Donner l'expression de l'équation de la droite
  - Calculer le potentiel de ce couple à pH = 10

### III. Diagramme E – pH du diiode (figure 2)

Le diagramme E-pH du diiode est proposé ci-dessous. La concentration totale est égale à  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations sur les droites frontières.

1. Ecrire les demi-équations redox correspondant aux droites 1, 2, 3. Sans calcul, indiquer quels potentiels sont fonction de la concentration des espèces en solution.
2. Utiliser les données notées sur le graphe pour calculer le potentiel standard du couple  $I_2/I^-$ .
3. A l'aide d'un diagramme de Latimer, calculer le potentiel standard du couple  $IO_3^-/I_2$  sachant que  $E^\circ(IO_3^-/I^-) = 1,09$  V.
4. Une solution aqueuse de diiode perd sa coloration quand on lui ajoute de l'hydroxyde de sodium. Traduire cette observation par une équation bilan.
5. Montrer qu'une solution de diiode placée à pH=10, oxyde le glucose de manière quantitative. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

### IV. Equilibres de complexation, condition de réaction totale

Données :

Constantes de formation des complexes :

	$FeF^{2+}$	$FeY^-$
$\log \beta$	5,2	25,1

Constante d'acidité

	$HF/F^-$
pKa	3,2

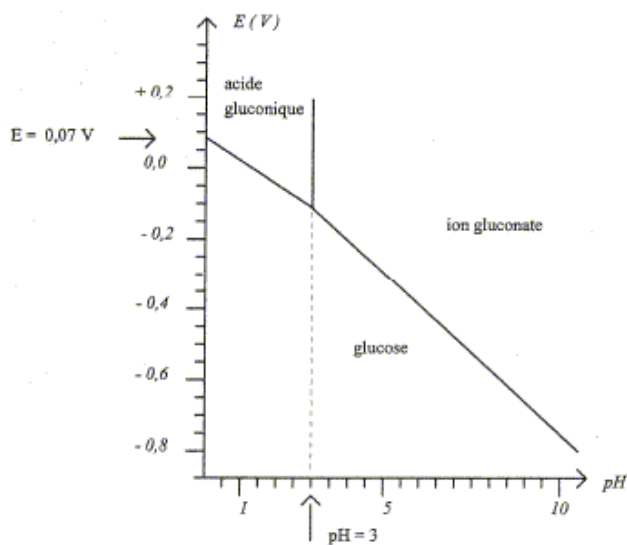
Coefficient de réaction parasite en fonction du pH :

Réaction parasite	pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$H^+ / Y^{4-}$	$\log \alpha_Y(h)$	17,33	13,59	10,69	8,52	6,53	4,71	3,36	2,31	1,32	0,48
$H^+ / F^-$	$\log \alpha_F(h)$	2,20	1,23	0,41	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Y^{4-}, H^+ / Fe^{3+}$	$\log \alpha_{Fe}(Y,h)$	6,77	10,51	13,41	15,58	17,57	19,39	20,74	21,79	22,78	23,62

Dans le dosage du fluor total, réalisé en TP, il est nécessaire de libérer l'ion  $F^-$  par exemple, du complexe  $FeF^{2+}$ , par ajout d'EDTA. Il faut donc réaliser les conditions suivantes : réaction de formation de  $FeY^-$  totale et masquage du complexe  $FeF^{2+}$ .

1. Vérifier qu'à pH = 5, ces conditions sont satisfaites.
2. Retrouver l'expression du coefficient de réaction parasite  $\alpha_{Fe}(Y,h)$ , représentant les réactions parasites de formation de  $FeY^-$  et l'influence du pH sur la formation de  $Y^{4-}$ .

**Figure 1 :** Diagramme E/pH pour l'étude de l'oxydation du glucose,  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



**Figure 2 :** Diagramme E/pH de l'iode,  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

