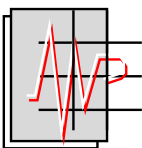




institut
universitaire de
technologie 1
GRENOBLE 1



DÉPARTEMENT
MESURES PHYSIQUES
OPTION TECHNIQUES INSTRUMENTALES
OPTION MATERIAUX ET CONTROLES PHYSICO-CHIMIQUES

UNIVERSITÉ
JOSEPH FOURIER
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



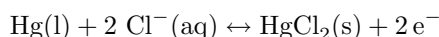
Nom :	Prénom :
Groupe :	N° de place :

Correction du test de chimie N°2

14 Décembre 2004

*Durée 30 minutes. Documents et calculatrice interdits. Le sujet comporte 4 pages.
Répondre dans l'espace laissé libre à la suite des questions.*

1. Donner l'expression du potentiel thermodynamique **standard** du couple redox :



en fonction des énergies potentielles chimiques standard des différentes espèces.

Réponse :

$$E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{HgCl}_2(\text{s})}^{\circ} - 2\mu_{\text{Cl}^{-}(\text{aq})}^{\circ} - \mu_{\text{Hg(l)}}^{\circ}}{2F} = \frac{\mu_{\text{HgCl}_2(\text{s})}^{\circ} - 2\mu_{\text{Cl}^{-}(\text{aq})}^{\circ}}{2F}$$

où $\mu_{\text{Hg(l)}}^{\circ} = 0$ par convention.

2. Établir l'expression du potentiel thermodynamique du couple redox :



en fonction du potentiel thermodynamique standard et des concentrations des différentes espèces.

Réponse :

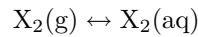
$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^{-}} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^{-}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{AsO}_4^{3-}}) a_{\text{H}^{+}}^4}{(a_{\text{AsO}_2^{-}}) a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

3. Comment, à température constante, augmenter la vitesse de dissolution d'un gaz dans une solution ?

Réponse : en augmentant la surface de contact entre le gaz et la solution (dispersion du gaz en petites bulles dans la solution par exemple).

4. Établir l'expression de la constante d'équilibre de dissolution d'un gaz diatomique X_2 dans une solution aqueuse, en fonction des activités des différentes espèces puis en fonction de la pression partielle du gaz et de la concentration du gaz dissous dans le cas où le gaz est parfait et la solution aqueuse idéale. On supposera que le gaz ne réagit pas avec l'eau ou les espèces en solution.

Réponse : l'équilibre de dissolution d'un gaz diatomique X_2 dans une solution aqueuse s'écrit :



Dans le cas où le gaz est parfait, ne donne pas de réaction avec l'eau ou les espèces en solution et la solution est idéale, la constante d'équilibre a pour expression :

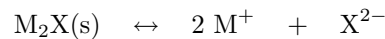
$$K = \frac{a_{X_2(aq)}}{a_{X_2(g)}} = \frac{\{c_{X_2}\}}{\{P_{X_2}\}}$$

où $\{P_{X_2}\}$ est la pression adimensionnelle du gaz et $\{c_{X_2}\}$ la concentration adimensionnelle du gaz dissous.

5. Comment, à température constante, augmenter la vitesse de dissolution d'un solide dans une solution ?

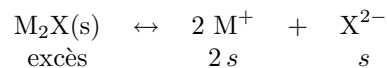
Réponse : en augmentant la surface de contact entre le solide et la solution (réduction du solide en poudre avant dissolution).

6. On dissout un composé solide de formule M_2X dans de l'eau pure jusqu'à saturation selon :



Établir la relation qui lie la solubilité s de M_2X à son produit de solubilité K_s . On supposera idéale la solution saturée obtenue.

Réponse :



Dans le cas où la solution est diluée :

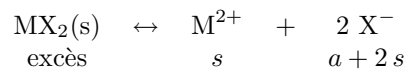
$$K = (a_{M^+}^2) a_{X^{2-}} = \{c_{M^+}\}^2 \{c_{X^{2-}}\} = (2\{s\})^2 \{s\} = 4\{s\}^3$$

7. On dissout, jusqu'à saturation, un composé solide de formule MX_2 selon :



dans une solution qui contient initialement l'ion X^- à une concentration égale à a . Établir la relation qui lie la solubilité s de MX_2 à son produit de solubilité K_s . On supposera idéale la solution saturée obtenue.

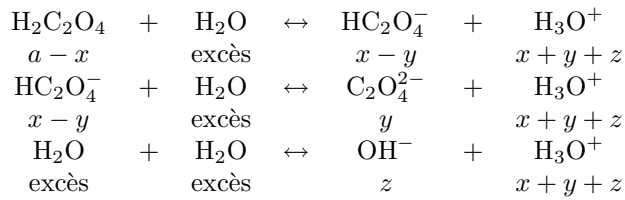
Réponse :



Dans le cas où la solution obtenue est idéale :

$$K = (a_{M^{2+}}) a_{X^-}^2 = \{c_{M^{2+}}\} \{c_{X^-}\}^2 = \{s\} \{a + 2s\}^2$$

8. On dissout dans de l'eau pure, initialement à $\text{pH} = 7$, de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ qui se dissocie selon :



On appelle a la concentration adimensionnelle de l'acide oxalique, après dissolution, et avant dissociation. Indiquer en dessous des réactions ci-dessus les concentrations adimensionnelles des différentes espèces à l'équilibre. En déduire la relation de conservation de la matière.

Réponse :

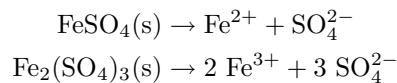
$$a = \{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}\} + \{c_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}\} + \{c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}\}$$

9. La solution précédente d'acide oxalique contient les espèces $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- et H_3O^+ . Écrire la relation d'électroneutralité de la solution

Réponse :

$$\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} - \{c_{\text{OH}^-}\} - \{c_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}\} - 2\{c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}\} = 0$$

10. On prépare une solution contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en dissolvant du sulfate de fer (II) et (III) dans de l'eau selon :



Écrire l'équation d'électroneutralité de la solution.

Réponse :

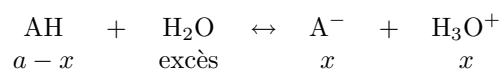
$$2\{c_{\text{Fe}^{2+}}\} + 3\{c_{\text{Fe}^{3+}}\} - 2\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} = 0$$

11. On introduit, dans de l'eau pure, $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide fort. Calculer la valeur approchée de son pH? On supposera idéale la solution obtenue.

Réponse : Par définition $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ soit $\text{pH} = -\lg \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$ pour une solution diluée. Un acide fort est totalement dissocié et le pH d'une solution $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide fort vaut $\text{pH} = -\lg 10^{-5} = 5$.

12. On introduit, dans de l'eau pure, $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide faible de $\text{pK} = 9,2$. Calculer la valeur approchée de son pH? On supposera idéale la solution obtenue.

Réponse : Un acide faible se dissocie dans l'eau selon :



La constante d'équilibre s'écrit dans le cas d'une solution idéale :

$$K = \frac{(a_{\text{A}^-}) a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{AH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\{c_{\text{A}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{AH}}\}} = \frac{x^2}{a - x}$$

La contribution au pH de cet acide, calculée en utilisant l'hypothèse $a \gg x$ vaut $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = x = \sqrt{aK} = \sqrt{10^{-1} \times 10^{-9,2}} = 10^{-5,1}$, étant beaucoup plus élevée que celle de l'eau $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = 10^{-7}$ le pH de la solution obtenue pH = 5,1.

13. On mélange un volume V d'un acide faible de $\text{pK} = 9,2$ de concentration $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ avec un même volume V d'une solution contenant une base forte à la concentration $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. On suppose les volumes additifs. La solution obtenue est-elle acide, basique ou neutre. Quel est la valeur approchée de son pH ?

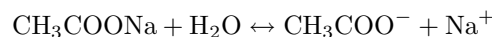
Réponse : Le facteur de dilution de chaque solution est égal à 2. La concentration de base forte après mélange et avant réaction vaut $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Elle est plus importante que celle de l'acide qui vaut elle $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La solution après mélange sera donc basique. La concentration de la base forte restante sera égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Une base forte étant totalement dissociée il s'en suit que $\{c_{\text{OH}^-}\} = 10^{-3}$ et donc $\text{pH} = 14 + \lg\{c_{\text{OH}^-}\} = 11$.

14. Le pH d'une solution qui contient une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide faible AH dont le pK vaut 9,2 est-il plus ou moins élevé que celui d'une solution qui contient une concentration identique d'un acide faible AH dont le pK vaut 3,7. Justifier votre réponse.

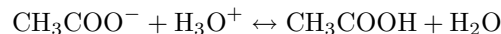
Réponse : À concentration égale, plus le pK d'un acide est élevé, moins il est dissocié. En conséquence le pH d'une solution qui contient une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide faible AH dont le pK vaut 9,2 est plus élevé que celui d'une solution qui contient une concentration identique d'un acide faible AH dont le pK vaut 3,7.

15. On dissout dans de l'eau pure du méthanoate de sodium CH_3COONa qui est un sel d'acide faible (l'acide méthanoïque CH_3COOH) et de base forte (la soude NaOH). Le pH de la solution obtenue sera-t-il, acide? basique? ou neutre? Justifier votre réponse.

Réponse : Le méthanoate de sodium CH_3COONa est un sel d'acide faible (l'acide méthanoïque CH_3COOH) et de base forte (la soude NaOH) qui se dissocie en solution selon :



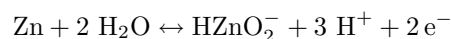
L'ion sodium Na^+ qui est l'acide conjugué indifférent de la base forte NaOH ne réagit pas avec les ion OH^- de l'eau pour reformer la base NaOH alors que l'ion méthanoate CH_3COO^- qui est la base conjugué de l'acide faible CH_3COOH réagit avec les ion H_3O^+ de l'eau pour reformer l'acide méthanoïque selon :



La solution obtenue est donc basique.

16. Établir l'expression la tension thermodynamique du couple $\text{HZnO}_2^-/\text{Zn}$ en fonction du pH.

Réponse : l'équation électronique correspondant au couple $\text{HZnO}_2^-/\text{Zn}$ s'équilibre selon :



La relation de Nernst appliquée à ce couple conduit à :

$$\begin{aligned} E_{\text{th}, \text{HZnO}_2^-/\text{Zn}} &= E_{\text{HZnO}_2^-/\text{Zn}}^\circ + \frac{p}{2} \lg \frac{(a_{\text{HZnO}_2^-}) a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Zn}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E_{\text{HZnO}_2^-/\text{Zn}}^\circ + \frac{p}{2} \lg(a_{\text{HZnO}_2^-}) a_{\text{H}^+}^3 \\ &= E_{\text{HZnO}_2^-/\text{Zn}}^\circ + \frac{p}{2} \lg a_{\text{HZnO}_2^-} - \frac{3p}{2} \text{pH} \end{aligned}$$

avec $p = RT \ln(10)/F$.

17. Quelle est la nature de la tension d'abandon d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces Fe^{III} et Fe^{II} du couple redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ aux concentrations $c_{\text{Fe}^{\text{III}}}$ et $c_{\text{Fe}^{\text{II}}}$. Qu'elle est son expression ?

Réponse : une électrode inattaquable, plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces Fe^{III} et Fe^{II} du couple redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ aux concentrations $c_{\text{Fe}^{\text{III}}}$ et $c_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ prend une tension d'équilibre thermodynamique dont l'expression est donnée par la relation de Nernst. L'équation électronique correspondant au couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ s'équilibre selon :



il vient :

$$E_{\text{th,Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = E_{\text{th,Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}}^{\circ} + p \lg \frac{a_{\text{Fe}^{\text{III}}}}{a_{\text{Fe}^{\text{II}}}}$$

avec $p = RT \ln(10)/F$.

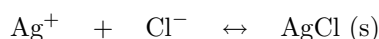
18. Quelle est la nature de la tension d'abandon d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces O_1 et R_1 du couple redox O_1/R_1 aux concentrations c_{O_1} et c_{R_1} et l'espèce O_2 du couple redox O_2/R_2 à la concentration c_{O_2} , sachant que $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\circ} \gg E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{\circ}$.

Réponse : Lorsque deux couples redox en présence sont tels que $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\circ} \gg E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{\circ}$. Seule la réaction de l'oxydant du couple de tension la plus élevée, O_1 dans ce cas, sur le réducteur du couple de tension la plus basse, R_2 dans ce cas, est spontanée. En absence de l'espèce R_2 la tension d'abandon d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces O_1 et R_1 du couple redox O_1/R_1 aux concentrations c_{O_1} et c_{R_1} est une tension d'équilibre de valeur égale à la tension thermodynamique couple redox O_1/R_1 du donnée par la relation de Nernst.

19. Quelle est la nature de la tension d'abandon d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces O_1 et R_1 du couple redox O_1/R_1 aux concentrations c_{O_1} et c_{R_1} et l'espèce O_2 du couple redox O_2/R_2 à la concentration c_{O_2} , sachant que $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\circ} \ll E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{\circ}$.

Réponse : Lorsque deux couples redox en présence sont tels que $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\circ} \ll E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{\circ}$, la réaction de l'oxydant du couple de tension la plus élevée, O_2 dans ce cas, sur le réducteur du couple de tension la plus basse, R_1 dans ce cas, est spontanée. En présence de l'espèce R_1 la tension d'abandon d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces O_1 et R_1 du couple redox O_1/R_1 aux concentrations c_{O_1} et c_{R_1} et l'espèce O_2 du couple redox O_2/R_2 à la concentration c_{O_2} , est une tension mixte dont la valeur se situe entre les tension thermodynamique des couple redox O_1/R_1 et O_2/R_2 du données par la relation de Nernst.

20. Donner un exemple d'électrodes utilisables pour suivre l'évolution de la concentration de l'ion Cl^- lors du dosage de cet ion par l'ion Ag^+ selon :



Réponse : Une électrode de référence et une électrode sensible aux ions Cl^- ou Ag^+ électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent ou sélective des ions Cl^- ou Ag^+ par exemple.
