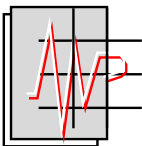




institut
universitaire de
technologie 1
GRENOBLE 1



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

1^{er} Décembre 2005

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

1. La tension thermodynamique du couple H^+/H_2 a été choisie comme tension thermodynamique de référence. Dans quelles conditions ? Quelle en sont les conséquences ?

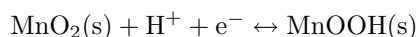
Réponse : Les conditions de l'ESH sont : équilibre $H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2H_2$ réalisé à la surface d'une électrode inattaquable plongé dans une solution idéale, contenant l'ion H^+ à la concentration standard $c_{H^+} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, en équilibre avec du dihydrogène à la pression standard $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$. Dans ces conditions la tension thermodynamique E_{H^+/H_2} du couple H^+/H_2 est choisie comme origine des tensions ce qui implique que $E_{H^+/H_2}^o = 0$ et en conséquence $\mu_{H^+}^o = 0$. L'ENH est une électrode qui ne peut être réalisée.

2. Que signifie l'acronyme ECS ?

Réponse : électrode au calomel saturée en KCl.

3. Les composés $MnO_2(s)$ et $MnOOH(s)$ forment une solution solide. On appelle x la fraction molaire de $MnOOH(s)$ dans cette solution solide. Établir l'expression du potentiel thermodynamique $E_{th, MnO_2/MnOOH}$ du couple $MnO_2(s)/MnOOH(s)$ en fonction de x et des concentrations des espèces en solution servant à l'équilibre de ce couple.

Réponse : Équilibrage du couple :



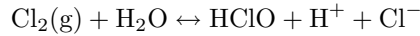
Relation de Nernst :

$$E_{MnO_2/MnOOH} = E_{MnO_2/MnOOH}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MnO_2(s)} a_{H^+}}{a_{MnOOH(s)}} = E_{MnO_2/MnOOH}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-x) \{c_{H^+}\}}{x}$$

4. Donner au moins deux unités différentes utilisées pour exprimer la solubilité d'un gaz dans une solution.

Réponse : $\text{cm}^3 \text{L}^{-1}$ ou g L^{-1} ou encore mol L^{-1} par exemple.

5. Établir l'expression de la constante d'équilibre de dissolution du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ 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, sachant que le dichlore réagit avec l'eau selon :



On admettra que le gaz est parfait et la solution aqueuse idéale.

Réponse :

$$K = \frac{a_{\text{HClO}} (a_{\text{H}^+}) (a_{\text{Cl}^-})}{a_{\text{Cl}_2(\text{g})} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

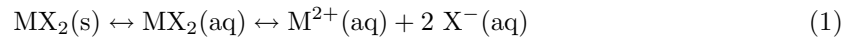
Dans le cas où le gaz est parfait et la solution aqueuse idéale :

$$K = \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{P_{\text{Cl}_2(\text{g})}\}}$$

6. Comment, à température constante, diminuer la concentration d'un gaz dissous dans une solution en équilibre avec une phase gazeuse ?

Réponse : en diminuant la pression partielle du gaz au dessus de la solution.

7. Un composé MX_2 solide, seul dans sa phase, se dissout, dans une solution aqueuse jusqu'à saturation, selon :



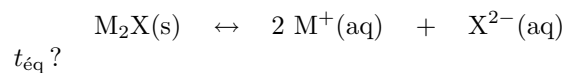
Montrer que le produit des activités $(a_{\text{M}^{2+}})(a_{\text{X}^-})^2$ a, à température fixée, une valeur constante. Comment l'appelle-t-on ?

Réponse :

$$K_1 = \frac{a_{\text{MX}_2(\text{aq})}}{a_{\text{MX}_2(\text{s})}} = a_{\text{MX}_2(\text{aq})} \quad K_2 = \frac{a_{\text{M}^{2+}(\text{aq})} (a_{\text{X}^-(\text{aq})})^2}{a_{\text{MX}_2(\text{aq})}}$$
$$K_1 K_2 = a_{\text{M}^{2+}(\text{aq})} (a_{\text{X}^-(\text{aq})})^2$$

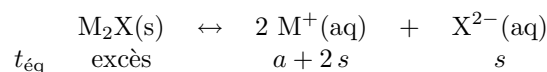
Le produit $K_1 K_2$ porte le nom de produit de solubilité et se note K_s .

8. On dissout, jusqu'à saturation, un composé M_2X dans une solution qui contient initialement l'ion M^+ à la concentration adimensionnelle a selon :



Indiquer, au dessous de la réaction, quel sera la concentration de chaque espèce à l'équilibre. Comment, connaissant la valeur de son produit de solubilité K_s , calculer la valeur de la solubilité s du composé $\text{MX}(\text{s})$ dans cette solution.

Réponse :



La solubilité s est solution de l'équation :

$$4 \{s\}^3 + 4 \{a\} \{s\}^2 + a^2 \{s\} - K_s = 0$$

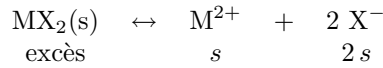
déduite de l'expression $K_s = (a_{\text{M}^+})^2 (a_{\text{X}^{2-}}) \approx \{c_{\text{M}^+}\}^2 \{c_{\text{X}^{2-}}\} = \{a + 2s\}^2 \{s\}$ du produit de solubilité. Dans le cas où $a \gg s$ alors $\{s\} = K_s/a^2$.

9. On dissout un composé solide de formule MX_2 dans de l'eau pure jusqu'à saturation selon :



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 :



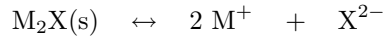
et il vient :

$$K_s = (a_{\text{M}^{2+}}) (a_{\text{X}^-})^2$$

et dans le cas d'une solution idéale :

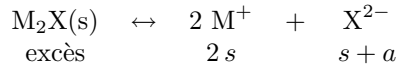
$$K_s = \{c_{\text{M}^{2+}}\} \{c_{\text{X}^-}\}^2 = 4 \{s\}^3$$

10. On dissout, jusqu'à saturation, un composé solide de formule M_2X selon :



dans une solution qui contient initialement l'ion X^{2-} à une concentration égale à a . 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 :



avec $K_s = (a_{\text{M}^{2+}})^2 (a_{\text{X}^{2-}})$. Dans le cas d'une solution idéale :

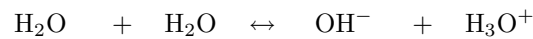
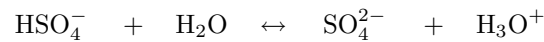
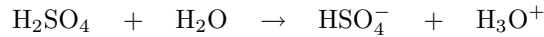
$$K_s = \{c_{\text{M}^{2+}}\}^2 \{c_{\text{X}^{2-}}\} = \{2s\}^2 \{s+a\}$$

la solubilité s est solution de l'équation du troisième degré : $4s^3 + 4as^2 - K_s = 0$.

11. Un solide se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie déterminée. Comment augmenter sa vitesse de dissolution dans une solution ?

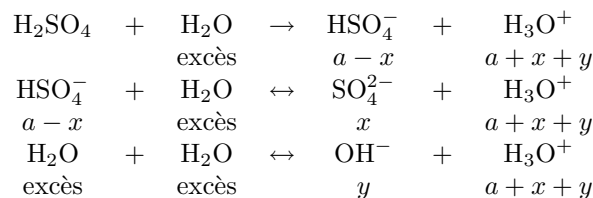
Réponse : En augmentant la température de la solution et en l'agitant.

12. On dissout dans de l'eau pure, initialement à $\text{pH} = 7$, de l'acide sulfurique H_2SO_4 qui se dissocie selon :



On appelle a la concentration adimensionnelle de l'acide sulfurique, 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 :



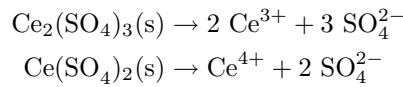
et la relation de conservation de la matière s'écrit :

$$a = \{c_{\text{HSO}_4^-}\} + \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$$

13. La solution précédente d'acide sulfurique contient les espèces H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , OH^- et H_3O^+ . Écrire la relation d'électroneutralité de la solution

Réponse : $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} - \{c_{\text{HSO}_4^-}\} - 2\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} - \{c_{\text{OH}^-}\} = 0$

14. On prépare une solution contenant les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} en dissolvant du sulfate de cérium (III) et (IV) dans de l'eau selon :



Écrire l'équation d'électroneutralité de la solution.

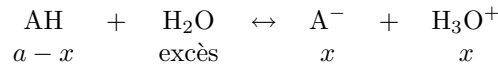
Réponse : $3\{c_{\text{Ce}^{3+}}\} + 4\{c_{\text{Ce}^{4+}}\} - 2\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} = 0$

15. On introduit, dans de l'eau pure, $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide fort. Calculer la valeur approchée de son pH ? On supposera idéale la solution obtenue.

Réponse : par définition $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et dans le cas d'une solution idéale $\text{pH} = -\lg\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$. Pour un acide fort $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = a$ et $\text{pH} = -\lg a = -\lg(2 \times 10^{-4}) = 3,7$.

16. On introduit, dans de l'eau pure, $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ d'un acide faible de $\text{pK} = 4,9$. Calculer la valeur approchée de son pH ? On supposera idéale la solution obtenue.

Réponse : un acide faible se dissocie selon :



lorsque l'on néglige la dissociation de l'eau. La solution étant idéale, de l'expression de la constante d'équilibre :

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

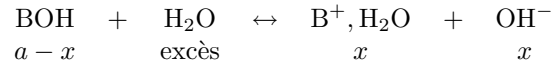
on déduit que $x = \sqrt{aK}$ dans le cas où $a \gg x$. On obtient $x = \sqrt{10^{-1} \times 10^{-4,9}} = 10^{-2,45}$ ce qui est conforme à l'hypothèse faite et $\text{pH} = -\lg(\times 10^{-2,45}) = 2,45$.

17. On mélange un volume V d'un acide fort de concentration $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ avec un même volume V d'une solution contenant une base faible $\text{pK} = 9,24$ à la concentration $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. On suppose les volumes additifs. La solution obtenue est-elle acide, basique ou neutre. Quel est la valeur approchée de son pH ?

Réponse : Les volumes mélangés d'acide et de base étant identiques la concentration de chaque solution est divisée par le facteur 2 (volumes additifs et rapport entre les volumes initiaux et finaux des solutions égal à 2). La concentration de l'acide fort qui vaut $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ après mélange et avant réaction de l'acide étant supérieure à celle $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de la base, la solution après mélange sera acide. La concentration de l'acide fort non neutralisée par la base sera égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et le pH du mélange égal à 3.

18. Le pH d'une solution qui contient une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'une base faible BOH dont le pK vaut 9,2 est-il plus ou moins élevé que celui d'une solution qui contient une concentration identique d'une base faible BOH dont le pK vaut 13,9? Justifier votre réponse.

Réponse : une base faible se dissocie selon :



lorsque l'on néglige la dissociation de l'eau. La solution étant idéale, de l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(a_{\text{B}^+, \text{H}_2\text{O}})(a_{\text{OH}^-})}{a_{\text{BOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\{c_{\text{B}^+, \text{H}_2\text{O}}\} \{c_{\text{OH}^-}\}}{\{c_{\text{BOH}}\}} = \frac{\{c_{\text{B}^+, \text{H}_2\text{O}}\} \{c_{\text{OH}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{BOH}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}$$

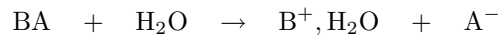
$$K = K_e/K_a = \{x\}^2/\{a - x\}$$

où K_a est la constante d'acidité on déduit que $\{c_{\text{OH}^-}\} = x = \sqrt{a K_e/K_a}$ dans le cas où $a \gg x$. On obtient respectivement $x_1 = \sqrt{10^{-2} \times 10^{-14}/10^{-9,2}} = 10^{-3,4}$ et $x_2 = \sqrt{10^{-2} \times 10^{-14}/10^{-13,9}} = 10^{-1,05}$. La concentration en ion OH^- de la solution de la base faible BOH de pK 9,2 étant moins élevée que celle de la solution qui contient une concentration identique d'une base faible BOH dont le pK vaut 13,9 son pH est moins élevé.

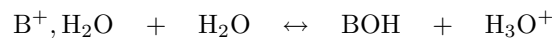
Plus simplement on aurait pu dire, qu'à concentration identique, plus le pK d'une base est faible moins elle est dissociée. Le pH d'une solution de base faible de pK 9,2, est à concentration égale, moins élevé que celui d'une solution de base faible dont le pK est égal à 13,9.

19. On dissout dans de l'eau pure du nitrate d'ammonium NH_4Cl qui est un sel d'acide fort (l'acide chlorhydrique) et de base faible (l'ammoniaque NH_4OH). Le pH de la solution obtenue sera-t-il, acide? basique? ou neutre? Justifier votre réponse.

Réponse : le sel d'acide fort et de base faible BA se dissocie totalement selon :



cette dissociation produit la base A^- conjugué de l'acide fort qui est indifférente et l'acide B^+ conjugué de la base faible qui réagit avec l'eau pour donner un équilibre avec la base faible selon :



Cette réaction produisant des ions H_3O^+ le milieu devient acide.

20. Établir l'expression la tension thermodynamique du couple $\text{AsO}_4^{3-}/\text{As}^{3+}$ en fonction du pH.

Réponse :



la tension thermodynamique du couple $\text{As}^{3+}/\text{AsO}_4^{3-}$ donnée par la relation de Nerst s'écrit :

$$E_{\text{As}^{3+}/\text{AsO}_4^{3-}} = E_{\text{As}^{3+}/\text{AsO}_4^{3-}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^8 a_{\text{AsO}_4^{3-}}}{(a_{\text{As}^{3+}})(a_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad (2)$$

$$= E_{\text{As}^{3+}/\text{AsO}_4^{3-}}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \frac{a_{\text{AsO}_4^{3-}}}{a_{\text{As}^{3+}}} - 4 p \text{ pH} \quad (3)$$

$$(4)$$

où $p = RT \ln(10)/F$.