
Techniques d'Analyses Chimiques

Corrigés de Travaux Dirigés

*B. Le Gorrec*¹

Septembre 2004

¹Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement des auteurs, de leurs ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 15 Mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal. La loi du 11 Mars autorise uniquement, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part et, d'autre part, les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

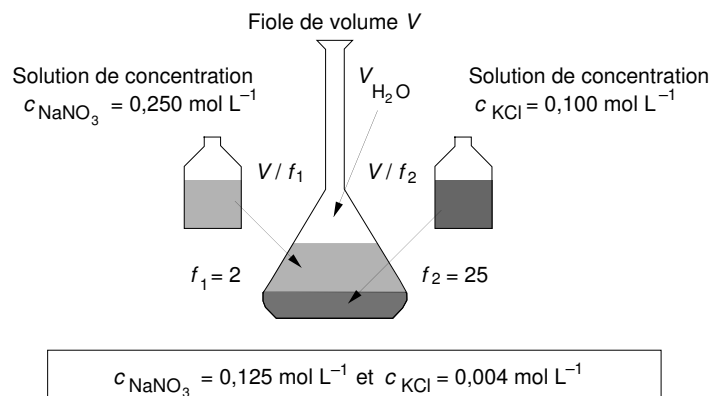
Table des matières

1	Rappels	1
1.1	TD N° 1	1
2	Sémiotique chimique	3
2.1	TD N° 2	3
2.2	TD N° 3	5
3	Éléments de cinétique chimique	9
3.1	TD N° 4	9
4	Thermodynamique de l'équilibre	15
4.1	TD N° 5	15
4.2	TD N° 6	17
5	Équilibres gaz solution aqueuse	23
5.1	TD N° 7	23
6	Équilibres solide solution aqueuse	25
6.1	TD N° 8	25
6.2	TD N° 9	27
7	Équilibres acide-base	31
7.1	TD N° 10	31
7.2	TD N° 11	35
8	Équilibres électrochimiques	39
8.1	TD N° 12	39
8.2	TD N° 13	42
9	Équilibres d'oxydo-réduction	45
9.1	TD N° 14	45
9.2	TD N° 15	50
10	Équilibres de complexation	55
10.1	TD N° 16	55
	Bibliographie	59

Rappels

1 TD N° 1

1. Pour préparer un litre de solution 0,25 M on pèse 0,25 mol de NaCl, donc pour préparer 0,25 L de cette solution on pèse $(0,25)^2 M_{\text{NaCl}} = 3,6525$ g. Cette masse est pesée dans une coupelle. Elle est introduite dans une fiole jaugée, à moitié remplie d'eau déionisée, en utilisant un entonnoir. On dissout le NaCl et l'on rince la coupelle et l'entonnoir. Les eaux de rinçage sont ajoutées au contenu de la fiole jaugée. On ajoute de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge et l'on homogénéise la solution.
2. Facteur de dilution $f = c_{\text{init.}}/c_{\text{fin.}} = V_{\text{fin.}}/V_{\text{init.}} = 4$. Mode de préparation de cette solution : introduction d'un volume de $V_{\text{init.}} = 50 \text{ cm}^3$ de la solution étalon dans une fiole jaugée de volume $V_{\text{fin.}} = 200 \text{ cm}^3$, addition d'eau déionisée jusqu'au trait de jauge puis homogénéisation de la solution.
3. Pour préparer un litre de solution de KCl de concentration $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ il faut peser 0,100 mol de KCl soit 0,100 M_{KCl} g de KCl. Pour préparer 0,25 L de cette solution il faut peser $0,25 \times 0,100 \times M_{\text{KCl}}$ de KCl soit une masse $m = 1,8635$ g de KCl. Le mode de préparation est illustré ci-dessous en prenant l'exemple de la solution de NaNO_3 ($c_{\text{NaNO}_3} = 0,125 \text{ mol L}^{-1}$) + KCl ($c_{\text{KCl}} = 0,004 \text{ mol L}^{-1}$).



4. On introduit le solide dans la fiole jaugée à moitié remplie d'eau déionisée en utilisant un entonnoir propre. On rince l'éprouvette graduée et l'entonnoir. Les eaux de rinçage sont ajoutées au contenu de la fiole jaugée. On procède à la dissolution du solide en agitant le contenu de la fiole. On ajoute ensuite de l'eau déionisée dans la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise la solution.
5. a)- Il s'agit d'un produit corrosif à manipuler avec des gants et des lunettes de protection sous hotte aspirante.

- b)- On appelle m_{HCl} la masse d'HCl contenue dans un litre de solution de masse m , x la teneur en poids d'acide exprimée en % contenu dans la solution commerciale concentrée ($m_{\text{HCl}} = m x$). Le nombre de moles d'acide contenu dans un litre de solution vaut :

$$n_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}/M_{\text{HCl}} = m x/M_{\text{HCl}}$$

et la concentration de l'acide commercial :

$$c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}/V = m x/(V M_{\text{HCl}})$$

Acide à 37 %, $d = 1,184 \Rightarrow c_{\text{HCl},\text{min}} = 1184 \times 0,37/36,46 = 12,015 \text{ mol l}^{-1}$.
 Acide à 39 %, $d = 1,193 \Rightarrow c_{\text{HCl},\text{max}} = 1193 \times 0,39/36,46 = 12,761 \text{ mol l}^{-1}$.

- c)- Un volume $V_{\text{HCl}} = 10^3/12,015 = 83,3 \text{ cm}^3$ est nécessaire pour préparer une solution $\approx \text{M}$ d'acide chlorhydrique.
- d)- Si l'acide était pur il faudrait peser une masse M_{HCl} d'acide. La solution ayant une teneur minimale de $x = 37 \%$ en poids on pèsera une masse $m = M_{\text{HCl}}/x = 36,46/0,37 = 98,54 \text{ g}$ de cette solution commerciale.
- e)- Le facteur de dilution f vaut 10. La concentration approchée de la solution ainsi préparée vaut :

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= m x/(V f M_{\text{HCl}}) \\ &= 99,02 \times 0,37/(36,46 \times 10) = 0,1006 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

- f)- La réaction de dosage s'écrit :



La relation d'équivalence de ce dosage s'écrit :

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \Rightarrow c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$$

La concentration de l'acide dilué vaut :

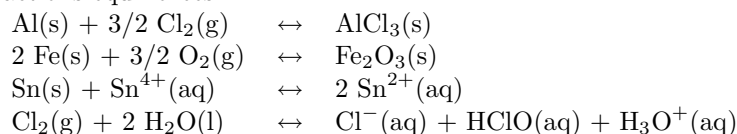
$c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}/V_{\text{HCl}} = 0,102 \times 10,35/10 = 0,1056 \text{ mol L}^{-1}$
 et la concentration de l'acide $\approx \text{M}$ vaut $1,056 \text{ mol L}^{-1}$. On en conclut que 99,2 g de solution contiennent une masse $m_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} = 38,09 \text{ g}$ d'acide et la teneur en % de l'acide commercial vaut $x = 38,09/99,2 = 38,39 \%$.

Sémiotique chimique

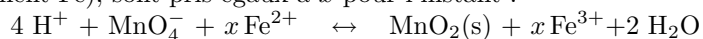
1 TD N° 2

1. Équilibrage de réactions

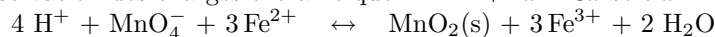
a)- Réactions équilibrées :



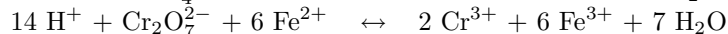
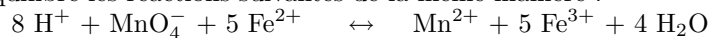
b)- Les réactions se déroulent au sein ou au contact d'une solution aqueuse acide. On utilise conventionnellement les espèces H^+ (ou H_3O^+) et non OH^- et H_2O , pour équilibrer les réactions. On équilibre les nombres d'atomes O puis H. Les nombres de moles de Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui sont égaux (conservation de l'élément Fe), sont pris égaux à x pour l'instant :



La conservation des charges entraîne que : $4 - 1 + 2x = 3x$ soit $x = 3$ d'où :



On équilibre les réactions suivantes de la même manière :



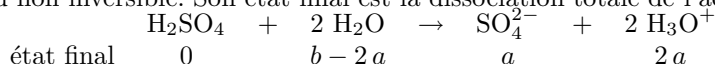
Une autre méthode, basée sur les nombres d'oxydation des différents éléments peut-être utilisée pour équilibrer ces réactions.

2. Symbolisme

a)- Réaction de dissolution d'un produit solide. Le symbolisme \rightarrow indique que la réaction de dissolution du solide KCl dans l'eau est une réaction non inversible dont le stade final correspond à est la dissolution totale du solide dans l'eau. La concentration en ions K^+ et Cl^- de la solution vaut a/V .

b)- Le symbolisme \leftrightarrow indique que la réaction de dissolution du solide KCl dans l'eau est une réaction inversible. Le stade final de la réaction est un équilibre. Il correspond à une saturation de l'eau par le chlorure de sodium. La concentration du KCl dissout est la concentration maximale de ce sel qui peut être, à cette température, dissoute dans la solution aqueuse. On nomme solubilité cette concentration.

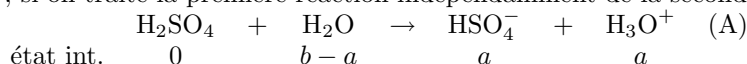
c)- La réaction de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau est supposée tout d'abord non inversible. Son état final est la dissociation totale de l'acide :



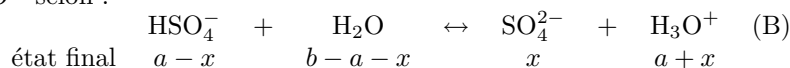
La solution contient finalement $b - 2a$ moles d'eau, a moles d'ion SO_4^{2-} et

2a moles d'ion H_3O^+ lorsque l'on néglige la concentration des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau.

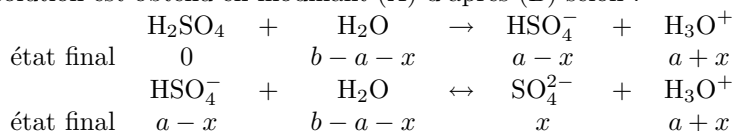
L'acide sulfurique se dissocie maintenant en deux étapes. La première réaction de dissociation de l'acide sulfurique est non inversible, celle de dissociation de l'ion HSO_4^- est inversible. L'état intermédiaire (état int.) de la première réaction est une dissociation totale de l'acide sulfurique au terme de laquelle la solution contient $b - a$ moles d'eau, a moles d'ion HSO_4^- et a moles d'ion H_3O^+ , si on traite la première réaction indépendamment de la seconde.



Cet état intermédiaire est fictif puisqu'il ne tient pas compte de la seconde réaction. On s'intéresse ensuite à la seconde réaction qui est inversible. Son état final est un équilibre. Lorsqu'il est atteint la dissociation partielle de l'acide HSO_4^- a produit x moles d'ion SO_4^{2-} et x moles supplémentaires d'ion H_3O^+ selon :

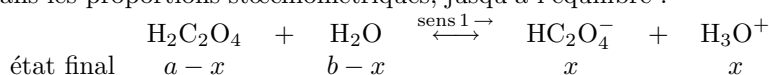


Finalement la solution contient $b - a - x$ moles d'eau, $a - x$ moles d'ion HSO_4^- , $a + x$ moles d'ion H_3O^+ et x moles d'ion SO_4^{2-} lorsque l'on néglige le nombre de moles d'ion H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau. L'état réel final de la solution est obtenu en modifiant (A) d'après (B) selon :

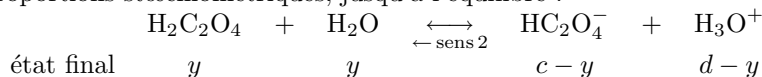


d)- Dans cet exercice on néglige la concentration des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau. La réaction de dissociation de l'acide oxalique est inversible, son état final est un équilibre.

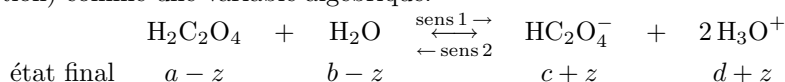
Lorsque l'on met en présence a moles d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et b moles d'eau, les réactifs sont initialement présents en proportions non stœchiométriques. La réaction se déroule globalement de la gauche vers la droite (sens 1), dans les proportions stœchiométriques, jusqu'à l'équilibre :



Lorsque l'on met en présence c moles d'ion HC_2O_4^- et d moles d'ion H_3O^+ , la réaction se déroule globalement de la droite vers la gauche (sens 2), dans les proportions stœchiométriques, jusqu'à l'équilibre :

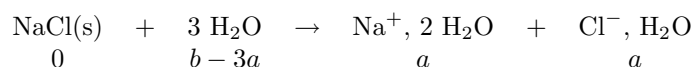


Lorsque l'on met en présence a moles d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, b moles d'eau, c moles d'ion HC_2O_4^- et d moles d'ion H_3O^+ , on ne peut pas prévoir directement le sens de la réaction. Dans ce cas on choisit de traiter la quantité z (quantité de produit qui a réagi dans les proportions stœchiométriques de la réaction) comme une variable algébrique.

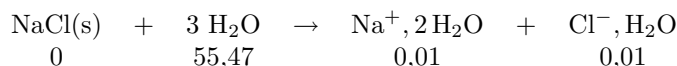


On exprime la constante d'équilibre en fonction de z puis on calcule sa valeur en résolvant l'équation obtenue. Si elle est positive la réaction qui a précédé l'équilibre s'est déroulée dans le sens 1, et dans le sens 2 dans le cas contraire.

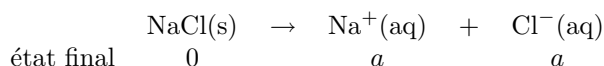
3. Dans le cas où l'on fait intervenir l'eau et la solvatation des ions Na^+ et Cl^- dans l'écriture de la réaction on obtient :



où a et b désignent respectivement le nombre de moles de NaCl et le nombre de moles d'eau. On dissout 0,01 mole de NaCl dans 1 kg d'eau. Le nombre initial de moles d'eau vaut $1000/18,015 = 55,50$ mol. Après dissolution du NaCl , l'on a :



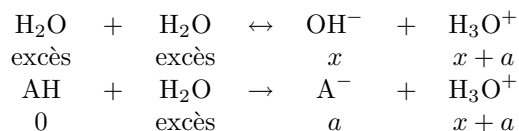
Le nombre de moles d'eau consommées pour la solvatation des ions Na^+ et Cl^- peut être négligé devant le nombre initial de moles d'eau ($55,47 \approx 55,50$ à 0,06 % près). On peut alors utiliser un symbolisme simplifié :



qui ne fait pas intervenir l'eau et la solvatation des ions dans l'écriture de la réaction. Ce symbolisme simplifié peut être utilisé dès lors que le nombre de moles d'eau utilisées pour la solvatation des ions ou molécules d'espèces dissoutes peut être négligé devant le nombre initial de moles d'eau, ce qui est le cas des solutions diluées ou faiblement concentrées. Mais il ne faut jamais oublier que tous les ions et molécules présents en solution aqueuse sont hydratés.

2 TD N° 3

1. Nombre de moles de chaque espèce, à l'état final, lorsque toutes les réactions sont achevées :

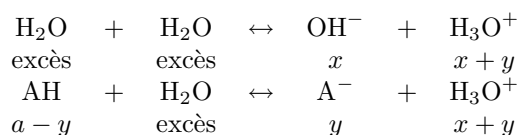


Concentration de chaque espèce en solution :

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{x+a}{V}; \quad c_{\text{OH}^-} = \frac{x}{V}; \quad c_{\text{A}^-} = \frac{a}{V}$$

2. Dans le cas de la dissolution dans l'eau :

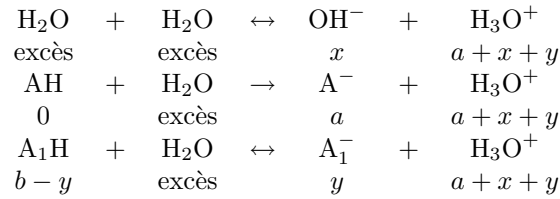
a)- de a moles d'un acide faible AH selon :



Concentration de chaque espèce en solution :

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{x+y}{V}; \quad c_{\text{OH}^-} = \frac{y}{V}; \quad c_{\text{AH}} = \frac{a-y}{V}; \quad c_{\text{A}^-} = \frac{y}{V}$$

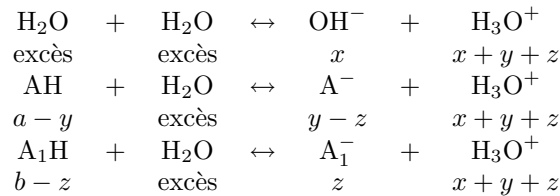
b)- de a moles d'un acide fort AH et de b moles d'un acide faible A_1H selon :



Concentration de chaque espèce en solution :

$$\begin{aligned}
 c_{\text{H}_3\text{O}^+} &= \frac{a + x + y}{V}; & c_{\text{OH}^-} &= \frac{x}{V}; \\
 c_{\text{A}^-} &= \frac{a}{V}; & c_{\text{A}_1\text{H}} &= \frac{b - y}{V}; & c_{\text{A}_1^-} &= \frac{y}{V}
 \end{aligned}$$

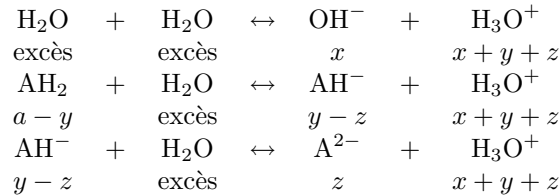
c)- de a moles d'un acide faible et AH et de b moles d'un acide faible A_1H selon :



Concentration de chaque espèce en solution :

$$\begin{aligned}
 c_{\text{H}_3\text{O}^+} &= \frac{x + y + z}{V}; & c_{\text{OH}^-} &= \frac{x}{V}; \\
 c_{\text{AH}} &= \frac{a - y}{V}; & c_{\text{A}^-} &= \frac{y}{V}; & c_{\text{A}_1\text{H}} &= \frac{b - z}{V}; & c_{\text{A}_1^-} &= \frac{z}{V}
 \end{aligned}$$

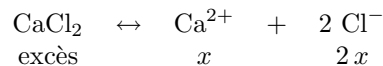
d)- de la dissolution de a moles d'un diacide faible AH_2 se dissocie dans l'eau selon :



Concentration de chaque espèce en solution :

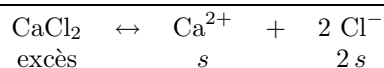
$$\begin{aligned}
 c_{\text{H}_3\text{O}^+} &= \frac{x + y + z}{V}; & c_{\text{OH}^-} &= \frac{x}{V}; \\
 c_{\text{AH}_2} &= \frac{a - y}{V}; & c_{\text{AH}^-} &= \frac{y - z}{V}; & c_{\text{A}^{2-}} &= \frac{z}{V}
 \end{aligned}$$

3. Nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre

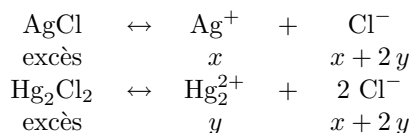


$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{x}{V} = s; \quad c_{\text{Cl}^-} = \frac{2x}{V} = 2s$$

où $s = x/V$ est la solubilité du chlorure de calcium.



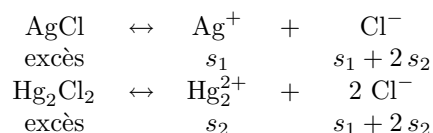
4. On dissout dans un volume V d'eau l'eau pure, jusqu'à saturation, du chlorure d'argent AgCl et du chlorure Mercureux Hg_2Cl_2 . Les équilibres de dissolution s'écrivent :



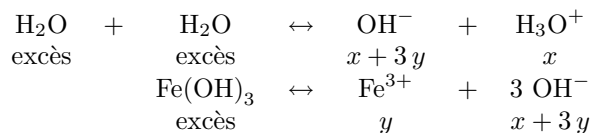
Concentration de chaque espèce en solution :

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{x}{V} = s_1; \quad c_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{2y}{V} = s_2; \quad c_{\text{Cl}^-} = \frac{x + 2y}{V} = s_1 + 2s_2$$

où $s_1 = x/v$ et $s_2 = y/V$ sont respectivement les solubilités du chlorure d'argent et du chlorure Mercureux.



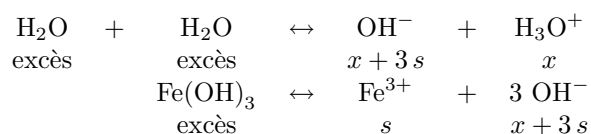
5. La dissolution de l'hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fait intervenir l'ion OH^- qui intervient aussi dans la dissociation de l'eau. Nombre de moles de chaque espèce à l'état final lorsque toutes les réactions sont achevées :



Concentration de chaque espèce en solution :

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{x}{V}; \quad c_{\text{OH}^-} = \frac{x + 3y}{V}; \quad c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{y}{V}$$

où $s = y/V$ est la solubilité de l'hydroxyde de fer III.

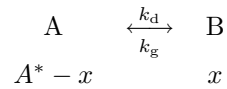


Éléments de cinétique chimique

1 TD N° 4

Cinétique

1. Concentration des différentes espèces au temps t :



a)- Expression de la vitesse de réaction.

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = -\frac{dA(t)}{dt} = \frac{dB(t)}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (3.1)$$

$$= k_d A(t) - k_g B(t) = k_d (A^* - x) - k_g x \quad (3.2)$$

De ces relations on déduit l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{k_d A^* - (k_d + k_g) x} = dt \quad (3.3)$$

qui s'écrit encore :

$$\frac{-(k_d + k_g) dx}{k_d A^* - (k_d + k_g) x} = -(k_d + k_g) dt \quad (3.4)$$

avec comme condition initiale :

$$t = 0 \quad x = 0 \quad (3.5)$$

b)- L'intégration de l'équation (3.4) conduit à :

$$\ln [k_d A^* - (k_d + k_g) x] = -(k_d + k_g) t + cst \quad (3.6)$$

La valeur $cst = \ln(k_d A^*)$ est déterminée en utilisant la condition initiale (3.5) et l'on obtient :

$$\ln \left[1 - \frac{(k_d + k_g) x}{k_d A^*} \right] = -(k_d + k_g) t \quad (3.7)$$

d'où l'on déduit l'expression de $x = f(t)$:

$$x = \frac{k_d A^*}{k_d + k_g} (1 - \exp [-(k_d + k_g) t]) \quad (3.8)$$

puis celles de $A(t)$ et $B(t)$:

$$A(t) = A^* - x = A^* - \frac{k_d A^*}{k_d + k_g} (1 - \exp [-(k_d + k_g) t]) \quad (3.9)$$

$$B(t) = x = \frac{k_d A^*}{k_d + k_g} (1 - \exp [-(k_d + k_g) t]) \quad (3.10)$$

c)- Pour établir l'expression la constante $K_{\text{éq}}$ d'équilibre on introduit la condition à la limite :

$$t \rightarrow \infty \quad v(t) \rightarrow 0 \quad A(t) \rightarrow A_{\text{éq}} \quad B(t) \rightarrow B_{\text{éq}} \quad (3.11)$$

dans la relation (3.2) et il vient :

$$K_{\text{éq}} = \frac{k_d}{k_g} = \frac{B_{\text{éq}}}{A_{\text{éq}}} \quad (3.12)$$

d)- La constante d'équilibre vaut $K_{\text{éq}} = 49$. De l'expression (3.12) et de la relation $A^* = A_{\text{éq}} + B_{\text{éq}}$ on tire : $B_{\text{éq}} = 9,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $A_{\text{éq}} = 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

e)- La valeur de t est tirée de l'expression (3.7) :

$$t = -\frac{1}{(k_d + k_g)} \ln \left[1 - \frac{(k_d + k_g)}{k_d A^*} x \right] \quad (3.13)$$

lorsque $t = \infty$ alors :

$$\frac{(k_d + k_g)}{k_d A^*} x_{\text{éq}} = 1 \quad \Rightarrow \quad x_{\text{éq}} = \frac{k_d A^*}{(k_d + k_g)} \quad (3.14)$$

et l'expression (3.13) peut aussi s'écrire :

$$t = -\frac{1}{(k_d + k_g)} \ln \left[1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}} \right] \quad (3.15)$$

La valeur de t pour laquelle sont atteintes à 0,1% près les concentrations des espèces à l'équilibre vaut :

$$t = -\frac{1}{0,05} \ln [1 - 0,999] = 138,5 \text{ s} \quad (3.16)$$

f)- La nouvelle valeur de t vaut :

$$t = -\frac{1}{10} \ln [1 - 0,999] = 0,690 \text{ s} \quad (3.17)$$

L'utilisation d'un catalyseur permet d'obtenir plus rapidement l'équilibre.

g)- On utilise les expressions (3.1), (3.9) et (3.10) pour calculer les valeurs v_d et v_g au temps $t = 0,6 \text{ s}$ ce qui conduit à $v_d(0,6) = 2,19 \times 10^{-2} \text{ mol L s}^{-1}$, $v_g(0,6) = 1,995 \times 10^{-2} \text{ mol L s}^{-1}$ et $v(0,6) = 2,35 \times 10^{-3} \text{ mol L s}^{-1}$. Pour cette valeur du temps ou toute valeur supérieure on constate que :

$$t \geq 0,6 \rightarrow v(t) \ll v_d(t); \quad v(t) \ll v_g(t); \quad v_d(t) \approx v_g(t) \quad (3.18)$$

et la réaction peut être considérée comme cinétiquement réversible après un temps de réaction de 0,6 seconde.

h)- La réaction est supposée non inversible. Expression de la vitesse de réaction :

$$v(t) = -\frac{dA(t)}{dt} = k_d A(t) \quad (3.19)$$

i)-) Expression de l'évolution temporelle de $A(t)$:

$$\frac{dA(t)}{A(t)} = -k_d dt \Rightarrow A(t) = A^* \exp(-k_d t) \quad (3.20)$$

j)- Relation entre $T_{1/2}$ et k_d : de la condition :

$$t = (T_{1/2}) \Rightarrow A(T_{1/2}) = A^*/2 \quad (3.21)$$

on déduit avec (3.20) :

$$t = \frac{1}{k_d} \ln \frac{A^*}{A(t)} \Rightarrow T_{1/2} = \ln 2 / k_d \quad (3.22)$$

k)- Dans le cas de la désintégration du carbone ${}^{14}\text{C}$ $T_{1/2} = 5580$ an et l'on obtient :

$$k_d = \frac{\ln 2}{5580} = 1,2421 \times 10^{-4} \text{ an}^{-1} \quad (3.23)$$

$$= \frac{\ln 2}{5580 \times 365,25 \times 24 \times 60 \times 60} = 3,93737 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \quad (3.24)$$

Le nombre $n(t)$ d'atomes de ${}^{14}\text{C}$ par gramme d'échantillon présents à l'instant t , déduit de la relation (3.20) qui a pour expression :

$$n(t) = n^* \exp(-k_d t) \quad (3.25)$$

permet de calculer le nombre de désintégration par unité de temps

$$-\frac{dn(t)}{dt} = k_d n^* \exp(-k_d t) \quad (3.26)$$

Cette expression permet de calculer, en utilisant la mesure du nombre de désintégration du ${}^{14}\text{C}$, la concentration initiale n^* en ${}^{14}\text{C}$ d'un échantillon vivant, exprimée en atome g^{-1} (12,5 désintégration par minute et par gramme de carbone correspondant à $t = 0$) :

$$n^* = -\frac{dn(0)}{dt} \frac{1}{k_d} \quad (3.27)$$

et l'on obtient :

$$n^* = \frac{12,5}{60 \times 3,93737 \times 10^{-12}} = 5,291 \times 10^{10} \text{ atome g}^{-1} \quad (3.28)$$

et la fraction molaire x du ${}^{14}\text{C}$ dans le carbone de masse molaire $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ vaut, avec $N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$:

$$x = \frac{12 \times n^*}{N_A} = 1,054 \times 10^{-12} \quad (3.29)$$

k)- La relation (3.26) évaluée au temps t_1 et t_2 permet le calcul de la date t_1 selon :

$$y_1 = -\frac{dn(t_1)}{dt} = k_d n^* \exp(-k_d t_1) \quad (3.30)$$

$$y_2 = -\frac{dn(t_2)}{dt} = k_d n^* \exp(-k_d t_2) \quad (3.31)$$

et l'on obtient :

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = \frac{\exp(-k_d t_2)}{\exp(-k_d t_1)} = \exp(-k_d (t_2 - t_1)] \quad (3.32)$$

soit :

$$t_1 - t_2 = \frac{1}{k_2} \ln \frac{y_2}{y_1} \quad (3.33)$$

d'où avec (3.22) :

$$t_1 - t_2 = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{y_2}{y_1} \quad (3.34)$$

avec les conditions expérimentales :

$$t_2 = 0 \quad y_2 = 12,5 \quad t_1 = ? \quad y_1 = 8,7 \quad (3.35)$$

on obtient la valeur $t_1 = 2917$ an qui ne valide pas les prétentions de l'archéologue.

2. a)- Loi d'évolution temporelle du nombre de moles $n_A(t)$ de A.

$$v(t) = -\frac{dn_A(t)}{dt} = k_1 n_A(t); \Rightarrow \frac{dn_A(t)}{n_A(t)} = -k_1 dt \quad (3.36)$$

dont on déduit :

$$\ln n_A(t) = -k_1 t + cst \quad (3.37)$$

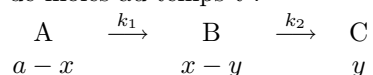
En utilisant la condition initiale $n_A(0) = a$ on obtient :

$$n_A(t) = a \exp(-k_1 t) \quad (3.38)$$

b)- Lorsque la seconde réaction est étudiée avec un nombre de moles initial $n_B(0) = a$ d'espèce B on obtient par un raisonnement semblable :

$$n_B(t) = a \exp(-k_2 t) \quad (3.39)$$

c)- Valeurs des nombres de moles au temps t :



d)- De la question précédente on déduit que : $n_A(t) + n_B(t) + n_C(t) = a$.

e)- Les expressions des vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ s'écrivent :

$$v_1(t) = k_1 n_A(t); \quad v_2(t) = k_2 n_B(t); \quad (3.40)$$

f)- L'évolution temporelle de $n_A(t)$ s'écrit :

$$n_A(t) = a \exp(-k_1 t) \quad (3.41)$$

g)- La variation du nombre de moles $dn_B(t)/dt$ de B par unité de temps a pour expression :

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) = k_1 n_A(t) - k_2 n_B(t) \quad (3.42)$$

en remplaçant $n_A(t)$ par son expression il vient :

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = a k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 n_B(t) \quad (3.43)$$

Une solution de cette équation différentielle est de la forme :

$$n_B(t) = m(t) \exp(-k_2 t) \quad (3.44)$$

h)- On calcule l'expression de $m(t)$ portant cette solution dans l'équation différentielle (3.43) on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dm(t)}{dt} \exp(-k_2 t) - k_2 m(t) \exp(-k_2 t) \\ = a k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 m(t) \exp(-k_2 t) \end{aligned} \quad (3.45)$$

soit

$$\frac{dm(t)}{dt} = a k_1 \frac{\exp(-k_1 t)}{\exp(-k_2 t)} = a k_1 \exp[(k_2 - k_1) t] \quad (3.46)$$

et il vient

$$m(t) = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} \exp[(k_2 - k_1) t] + cst \quad (3.47)$$

i)- L'évolution temporelle $n_B(t) = f(t)$ du nombre de moles de B se calcule en utilisant l'expression de $m(t)$ et la condition initiale $n_B(0) = 0$:

$$t = 0; \quad n_B(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad m(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad cst = -\frac{a k_1}{k_2 - k_1} \quad (3.48)$$

d'où :

$$m(t) = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (\exp[(k_2 - k_1) t] - 1) \quad (3.49)$$

et l'on obtient finalement :

$$n_B(t) = \frac{a k_1 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]}{k_2 - k_1} \quad (3.50)$$

j)- Lorsque $k_1 \gg k_2$ alors :

$$\exp(-k_1 t) \ll \exp(-k_2 t) \quad \Rightarrow \quad n_B(t) \approx a \exp(-k_2 t) \quad (3.51)$$

et tout se passe comme si la première réaction n'existait pas.

k)- Dans ces conditions l'évolution temporelle du rapport $n_A(t)/n_B(t)$ a pour expression :

$$\frac{n_A(t)}{n_B(t)} = \frac{a \exp(-k_1 t)}{a \exp(-k_2 t)} = \exp[(k_2 - k_1) t] \quad (3.52)$$

et la valeur de $n_A(t)$ tend rapidement vers zéro ce qui signifie que toute l'espèce A se transforme rapidement en B.

l)- Dans cas où $k_1 \ll k_2$ alors :

$$n_B(t) = \frac{a k_1}{k_2} \exp(-k_1 t) \quad (3.53)$$

m)- Dans ces conditions au cours du temps :

$$\frac{n_A(t)}{n_B(t)} = \frac{a \exp(-k_1 t)}{(a k_1/k_2) \exp(-k_1 t)} = \frac{k_2}{k_1} \quad (3.54)$$

Le rapport des évolutions temporelles du nombre de moles de A et de B est une constante. On dit dans ce cas là que les espèces sont en “équilibre séculaire”. Tout se passe comme si B de concentration initiale $(k_1 a/k_2)$ se transformait dans la réaction $B \rightarrow C$ avec une constante cinétique k_2 .

Thermodynamique de l'équilibre

1 TD N° 5

1. Les solutions sont diluées d'où $a_i = \{c_i\}$ pour une espèce i en solution. Le comportement des gaz considérés comme idéal et $a_i = \{P_i\}$ pour une espèce appartenant à une phase gazeuse. Lorsqu'une espèce solide est seule dans sa phase alors $a_i = 1$. L'eau étant le solvant des solutions aqueuses alors $a_{H_2O} = 1$. Dans ces conditions les constantes d'équilibre ont pour expressions :

$$\begin{aligned}
 K_1 &= a_{O_2(aq)}/a_{O_2(g)} \approx \{c_{O_2}\}/\{P_{O_2}\} \\
 K_2 &= (a_{Ag^+})(a_{Cl^-})/a_{AgCl(s)} \approx \{c_{Ag^+}\}\{c_{Cl^-}\} \\
 K_3 &= a_{NH_3}^2/(a_{N_2}a_{H_2}^3) \approx \{P_{NH_3}\}^2/(\{P_{N_2}\}\{P_{H_2}\}^3) \\
 K_4 &= a_{CO_2}/(a_{CO}\sqrt{a_{O_2}}) \approx \{P_{CO_2}\}/(\{P_{CO}\}\sqrt{\{P_{O_2}\}}) \\
 K_5 &= (a_{H_3O^+})(a_{CH_3COO^-})/(a_{H_2O}a_{CH_3COOH}) \\
 &\approx \{c_{H_3O^+}\}\{c_{CH_3COO^-}\}/\{c_{CH_3COOH}\} \\
 K_6 &= a_{CuCl}/(a_{Cl^-}a_{Cu^+}) \approx 1/(\{c_{Cl^-}\}\{c_{Cu^+}\}) \\
 K_7 &= a_{CuCl_2^-}/(a_{Cl^-}a_{CuCl}) \approx \{c_{CuCl_2^-}\}/\{c_{Cl^-}\}
 \end{aligned}$$

2. a)- Différents types de réactions :

	type de réaction
$Cl_2(g) \leftrightarrow Cl_2(aq)$	dissolution d'un gaz
$AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	dissolution d'un solide
$Hg_2Cl_2(s) \leftrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$	dissolution d'un solide
$H_2SO_4(aq) + H_2O \leftrightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$	dissociation d'un acide
$HSO_4^-(aq) + H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$	dissociation d'un acide
$Cu^{2+}(aq) + NH_3(aq) \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{2+}(aq)$	complexation
$Cu^{2+}(aq) + 2NH_3(aq) \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{2+}(aq)$	complexation
$Cu^{2+}(aq) + 3NH_3(aq) \leftrightarrow Cu(NH_3)_3^{2+}(aq)$	complexation
$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \leftrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	complexation

Expression de l'enthalpie libre pour la première réaction par exemple :

$$\Delta_r G = \mu_{Cl_2(aq)} - \mu_{Cl_2(g)} = \mu_{Cl_2(aq)}^{\circ} - \mu_{Cl_2(g)}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{Cl_2(aq)}}{a_{Cl_2(g)}}$$

Remarque : Lorsque $\Delta_r G < 0$, la réaction se déroule spontanément de la gauche vers la droite (sens 1) et de droite vers la gauche (sens 2) dans le cas contraire. Lorsque $\Delta_r G = 0$, les produits et les réactifs sont en équilibre.

- b)- La constante d'équilibre de la première réaction a pour expression :

$$\lg K_1 = \lg \left(\frac{a_{Cl_2(aq)}}{a_{Cl_2(g)}} \right) = \frac{\mu_{Cl_2(g)}^{\circ} - \mu_{Cl_2(aq)}^{\circ}}{RT \ln 10}$$

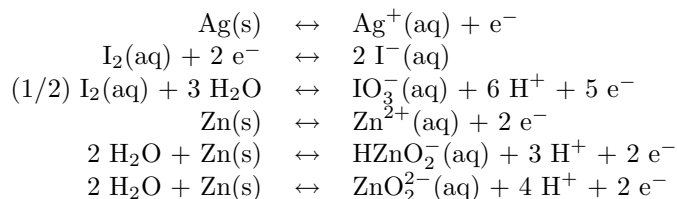
et K_1 vaut ⁽¹⁾ $6,182 \times 10^{-2}$. De la même manière pour les réactions suivantes on obtient :

$$K_2 = 1,773 \times 10^{-10}; K_3 = 1,754 \times 10^{-18}; K_4 = 2,811 \times 10^1;$$

$$K_5 = 1,246 \times 10^{-2}; K_6 = 1,105 \times 10^4; K_7 = 3,253 \times 10^7;$$

$$K_8 = 2,429 \times 10^{10}; K_9 = 2,670 \times 10^{12}.$$

3. a)- Réactions équilibrées :



b)- Expression de la variation $\Delta\tilde{\mu}$ des réactions en fonction des énergies potentielles chimiques et du potentiel thermodynamique du couple redox. On traite l'exemple de la troisième réaction qui se déroule en phase aqueuse à la surface d'une électrode inattaquable. On utilise l'expression de l'énergie potentielle potentielle électrochimique $\tilde{\mu}_i$, somme algébrique d'une énergie potentielle chimique et d'une énergie potentielle électrique, qui sert à définir l'énergie d'une espèce de charge z_i appartenant à une phase de potentiel électrique ϕ :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

et il vient :

$$\Delta\tilde{\mu} = \mu_{\text{IO}_3^-} + 6 \mu_{\text{H}^+} - 3 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - (1/2) \mu_{\text{I}_2} - 5 F (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}}) + 5 \mu_{\text{e}^-}$$

$$\Delta\tilde{\mu} = \mu_{\text{IO}_3^-} + 6 \mu_{\text{H}^+} - 3 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - (1/2) \mu_{\text{I}_2} - 5 F \varepsilon$$

où

$$\varepsilon = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}} - \frac{\mu_{\text{e}^-}}{F}$$

En utilisant une référence (électrode ENH) pour laquelle $E = (\varepsilon - \varepsilon_{\text{ENH}})$ il vient :

$$\Delta\tilde{\mu} = \mu_{\text{IO}_3^-} + 6 \mu_{\text{H}^+} - 3 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - (1/2) \mu_{\text{I}_2} - 5 F E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}$$

Lorsque $\Delta\tilde{\mu} = 0$ l'équilibre est atteint et $E = E_{\text{éq}} = E_{\text{th,IO}_3^-/\text{I}_2}$.

$$\mu_{\text{IO}_3^-} + 6 \mu_{\text{H}^+} - 3 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - (1/2) \mu_{\text{I}_2} - 5 F E_{\text{th,IO}_3^-/\text{I}_2} = 0$$

L'énergie potentielle chimique d'un composé i étant de la forme :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

il vient :

$$\begin{aligned} 5 F E_{\text{th,IO}_3^-/\text{I}_2} &= \mu_{\text{IO}_3^-}^\circ + 6 \mu_{\text{H}^+}^\circ - 3 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - (1/2) \mu_{\text{I}_2}^\circ \\ &+ RT \ln \left(\frac{(a_{\text{IO}_3^-}) a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{I}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2\text{O}}^3} \right) \end{aligned}$$

¹Les énergies standard de formation de la plupart des éléments du tableau de la classification périodique de Mendéléev sont nulles à l'exception de ceux qui participent à la formation de composés diatomiques solide comme le diiode ou gazeux comme le dioxygène, le diazote ou le dichlore.

avec, par convention :

$$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{IO}_3^-}^{\circ} + 6\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 3\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (1/2)\mu_{\text{I}_2}^{\circ}}{5F} = 1,178 \text{ V/ENH}$$

Le couple H^+/H_2 dans les conditions standard, pour lequel on a pris $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$, a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques. De la même manière on obtient : $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} = 0,621 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{HZnO}_2^-/\text{Zn}}^{\circ} = 0,054 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,441 \text{ V/ENH}$.

4. a)- On exprime le potentiel thermodynamique standard des couples en fonction des énergies potentielles chimiques standard :

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = (\mu_{\text{Cu}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ})/F = 0,520 \text{ V/ENH},$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ})/(2F) = 0,337 \text{ V/ENH. Et il vient :}$$

$$\mu_{\text{Cu}^+}^{\circ} = FE_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = 50,172 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 65,031 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- b)- Calcul du potentiel standard $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$:

– à partir des énergies potentielles chimiques standard des composés Cu^{2+} et Cu^+ :

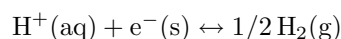
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}^+}^{\circ})/F = 0,154 \text{ V/ENH}$$

– à partir des potentiels thermodynamiques standard des couples Cu^{2+}/Cu et Cu^+/Cu :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = 0,154 \text{ V/ENH}$$

2 TD N° 6

1. L'équilibre électrochimique bilan de production du dihydrogène à la surface d'une électrode s'écrit conventionnellement :



où e^- est un électron présent dans l'électrode, $\text{H}_2(\text{g})$ du dihydrogène gazeux en contact avec la surface de l'électrode et $\text{H}^+(\text{aq})$ l'ion H^+ contenu dans la solution aqueuse en contact avec l'électrode.

- a)- Le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 a pour expression :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

où :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{H}^+(\text{aq})}^{\circ} - (1/2)\mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ}}{F} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^{\circ}}{F}$$

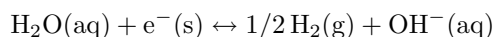
puisque $\mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} = 0$ par convention.

- b)- La valeur $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ}$ est conventionnellement choisie égale à zéro à toute température dans les conditions standard : solution idéale d'ion H_3O^+ à la concentration de 1 mol L^{-1} , gaz parfait à la pression de 1 bar. Avec ces conditions le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 s'écrit :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\{c_{\text{H}^+}\}}{\{P_{\text{H}_2}\}^{1/2}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln 1 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

ce qui entraîne que $\mu_{\text{H}^+(\text{aq})}^{\circ} = 0$.

- c)- L'équilibre électrochimique bilan de production du dihydrogène à la surface d'une électrode s'écrit aussi :



Le potentiel thermodynamique du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ a pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} &= E'_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{OH}^-}} \\ &= E'_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{OH}^-}} \end{aligned}$$

où $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$. La constante de dissociation de l'eau ayant pour expression $K_e = (a_{\text{H}^+})(a_{\text{OH}^-})$ l'expression du potentiel thermodynamique du couple $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ s'écrit encore :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E'_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln K_e + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

avec :

$$E'_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (1/2) \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - \mu_{\text{OH}^-(\text{aq})}^{\circ}}{F}$$

Les conditions standard de l'ESH (ou ENH), à savoir : solution idéale d'ion H_3O^+ à la concentration de 1 mol L^{-1} , gaz parfait à la pression de 1 bar permettent d'obtenir l'expression du potentiel thermodynamique standard du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, mesurée par rapport à l'ENH :

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} &= E'_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - \frac{RT \ln(10)}{F} \ln K_e \\ &= \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (1/2) \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - \mu_{\text{OH}^-(\text{aq})}^{\circ}}{F} - \frac{RT \ln(10)}{F} \ln K_e \end{aligned}$$

où K_e est la constante d'équilibre de dissociation de l'eau.

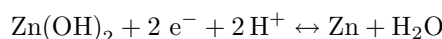
- d)- K_e s'exprime en fonction des énergies potentielles chimiques standard des espèces $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ selon :

$$\ln K_e = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{aq})}^{\circ} - \mu_{\text{OH}^-(\text{aq})}^{\circ} - \mu_{\text{H}^+(\text{aq})}^{\circ}}{RT}$$

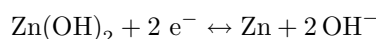
il s'en suit que :

$$E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 1/2 \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ}}{F} = 0$$

Par convention on utilise l'espèce H^+ (ou H_3O^+) et pas l'espèce OH^- pour équilibrer des couples redox qui font intervenir les espèces provenant de la dissociation de l'eau et par exemple on équilibrera conventionnellement le couple $Zn(OH)_2/Zn$ selon :

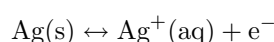


qui pourrait être aussi équilibré selon :



2. On équilibre les réactions correspondant aux différents couples puis on établit l'expression des potentiels thermodynamiques :

– couple $Ag^+(aq)/Ag(s)$:

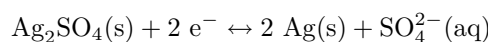


$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag(s)}}$$

Dans le cas où l'argent est un métal pur et la solution d'ion Ag^+ idéale ou diluée il vient :

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+(aq)/Ag(s)}^o + \frac{RT}{F} \ln \{c_{Ag^+}\}$$

– couple $SO_4^{2-}(aq)/Ag_2SO_4(s)/Ag(s)$

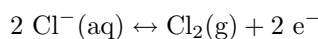


$$E_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4} = E_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag_2SO_4}}{a_{Ag}^2 a_{SO_4^{2-}}}$$

Dans le cas où l'argent et le sulfate d'argent Ag_2SO_4 sont des solide purs et la solution d'ion SO_4^{2-} une solution idéale ou diluée il vient :

$$E_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4} = E_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4}^o - \frac{RT}{2F} \ln \{c_{SO_4^{2-}}\}$$

– couple $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$:

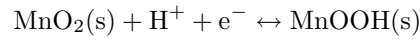


$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl_2(g)}}{a_{Cl^-}^2}$$

Dans le cas où le dichlore $Cl_2(g)$ est considéré comme un gaz parfait et la solution d'ion Cl^- est une solution idéale ou diluée il vient :

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{P_{Cl_2}\}}{\{c_{Cl^-}\}^2}$$

– couple $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnOOH}(\text{s})$:

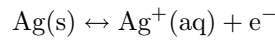


$$E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_2(\text{s})}}{a_{\text{MnOOH}(\text{s})}}$$

Lorsque les composés solides MnO_2 et MnOOH forment une solution solide idéale, en appelant x est la fraction molaire de l'espèce MnOOH il vient :

$$E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1-x}{x}$$

3. a)- On utilise un électrode en argent.
b)-

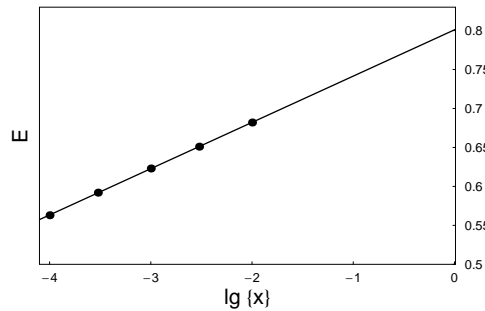


$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}(\text{s})}} \\ &\approx E_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})}^{\circ} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log\{c_{\text{Ag}^+}\} \end{aligned}$$

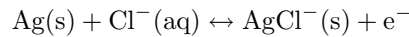
c)-

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{F} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ}}{F}$$

- d)- La valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ est celle 0,800/(V/ENH) de l'ordonné à l'origine de la droite de moindres carrés E vs. $\log x$ où x est la concentration adimensionnelle de l'ion Ag^+ .



- e)- La valeur de l'énergie potentielle standard $\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ}$ de l'espèce $\text{Ag}^+(\text{aq})$ est déduite de la relation : $\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} = F E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 77\,278 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
f)- Le potentiel thermodynamique du couple AgCl/Ag correspondant à l'équilibre :



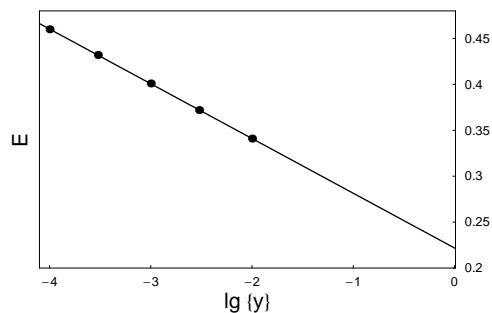
a pour expression :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \approx E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln\{c_{\text{Cl}^-}\}$$

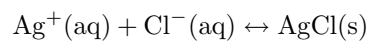
où :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{AgCl}(\text{s})}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}(\text{s})}^{\circ}}{F} = \frac{\mu_{\text{AgCl}(\text{s})}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^{\circ}}{F}$$

La valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ}$ est celle $0,222 \text{ (V/ENH)}$ de l'ordonné à l'origine de la droite de moindres carrés E vs. $\log y$ où y est la concentration adimensionnelle de l'ion Cl^- .



g)- L'expression de de la constante de l'équilibre :



en fonction des énergies potentielle chimiques de différents composés s'écrit :

$$\ln K = \frac{\mu_{\text{Ag}^+(\text{aq})} + \mu_{\text{Cl}^-(\text{aq})} - \mu_{\text{AgCl}(\text{s})}^{\circ}}{RT}$$

en utilisant les relations précédentes on obtient :

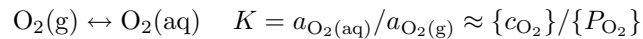
$$K_s = \exp\left(\frac{F(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ})}{RT}\right)$$

Équilibres gaz | solution aqueuse

1 TD N° 7

(Dans ces exercices les solutions sont supposés idéales et les gaz parfaits.)

1. a,b)- L'équilibre de dissolution du dioxygène dans l'eau s'écrit :



où $\{c_{\text{O}_2}\}$ et $\{P_{\text{O}_2}\}$ sont la concentration et la pression adimensionnelles du dioxygène respectivement dissous et gazeux. La masse de dioxygène dissous m_{O_2} , exprimée en g L^{-1} , vaut $m_{\text{O}_2} = s\rho$ et la concentration de dioxygène dissous, de masse molaire M_{O_2} vaut :

$$c_{\text{O}_2} = s\rho/M_{\text{O}_2} = 1,226 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

où s est la solubilité du dioxygène exprimée en gramme de gaz dissous par kilogramme d'eau et ρ la masse volumique de l'eau. On en déduit que : $K = 1,210 \times 10^{-3}$.

c)- $\{c_{\text{O}_2}\} = K\{P_{\text{O}_2}\}$ et $c_{\text{O}_2} = \{c_{\text{O}_2}\}c^\circ \Rightarrow c_{\text{O}_2} = 2,418 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Dans ces conditions la solubilité du dioxygène par litre d'eau, exprimée en $\text{cm}^3 \text{L}^{-1}$, dans les conditions standard de pression et à la température de 298,15 K vaut : $s_{\text{O}_2} = V_{\text{m},\text{O}_2} c_{\text{O}_2} = 59,93 \text{ cm}^3 \text{L}^{-1}$.

d)- L'air contenant 20,95 % en volume de dioxygène, la pression partielle du dioxygène dans l'air vaut 0,2095 bar : $c_{\text{O}_2} = K\{P_{\text{O}_2}\}c^\circ = 2,533 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ soit 6,28 cm^3 d'oxygène par litre d'eau, mesurés dans les conditions standard de pression et à la température de 298,15 K.

2. a)- La solubilité des gaz diminue lorsque la température augmente.

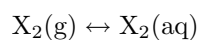
b)- La solubilité s du gaz X_2 , exprimée en $\text{cm}^3 \text{L}^{-1}$, vaut :

$$s = \frac{m_{\text{X}_2} \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{m}}}{M_{\text{X}_2}}$$

où m_{X_2} est exprimé en g kg^{-1} , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse volumique de l'eau en kg L^{-1} , V_{m} le volume molaire du gaz en L mol^{-1} et M_{X_2} la masse molaire du gaz en g mol^{-1} . Pour une pression de 1 bar et une température de 298,15 K, pour lesquelles $V_{\text{m}} = 24,790 \text{ L mol}^{-1}$, on obtient :

$s/(\text{cm}^3 \text{L}^{-1})$	0°C	20°C	25°C	40°C	60°C	80°C
s_{N_2}	26,02	16,79	15,44	12,21	9,14	5,68
s_{O_2}	53,76	33,56	30,36	23,68	17,29	10,39
s_{H_2}	23,56	19,60	18,84	16,81	14,24	9,42

c,d)- L'équilibre bilan de dissolution d'un gaz diatomique dans l'eau s'écrit :



Avec les hypothèses de l'énoncé, la constante d'équilibre a pour expression :

$$K = \{c_{X_2}\} / \{P_{X_2}\}$$

où $\{c_{X_2}\}$ et $\{P_{X_2}\}$ sont la concentration et la pression partielle adimensionnelles du gaz respectivement dissous et gazeux soit :

$$\{c_{X_2}\} = \frac{m_{X_2} \rho_{H_2O}}{c^o M_{X_2}}$$

$$\{P_{X_2}\} = \frac{P_T - P_{H_2O}}{P^o}$$

où P_T , P_{H_2O} , P^o et c^o sont respectivement la pression totale, la pression de vapeur saturante de l'eau, la pression standard et la concentration standard. Par exemple, la constante d'équilibre de dissolution du diazote à 0°C se calcule selon :

$$\{c_{N_2}\} = \frac{m_{N_2} \rho_{H_2O}}{c^o M_{N_2}} = \frac{0,0294 \times 0,9999}{28,01}$$

$$\{P_{X_2}\} = \frac{P_T - P_{H_2O}}{P^o} = \frac{1,013(1 - 4,58/760)}{1}$$

$$K_{N_2} = \frac{\{c_{N_2}\}}{\{P_{X_2}\}} = 1,0423 \times 10^{-3}$$

e)- Valeurs des constantes d'équilibre :

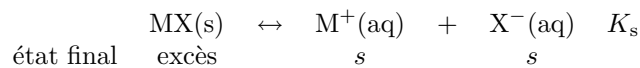
Constante	0°C	20°C	25°C	40°C	60°C	80°C
$10^3 K_{N_2}$	1,0423	0,6788	0,6349	0,5243	0,4530	0,4243
$10^3 K_{O_2}$	2,1537	1,3573	1,2479	1,0169	0,8571	0,7766
$10^3 K_{H_2}$	0,9439	0,7927	0,7747	0,7218	0,7058	0,7040

La valeur $K_{O_2} = 1,248 \times 10^{-3}$ obtenue pour le dioxygène à 25°C diffère de celle $K_{O_2} = 1,210 \times 10^{-3}$ calculée dans l'exercice précédent en raison de la prise en compte de la pression de vapeur saturante de l'eau.

Équilibres solide | solution aqueuse

1 TD N° 8

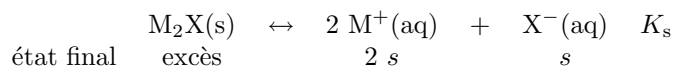
1. Influence de l'activité sur la solubilité d'un composé solide Dans le cas d'un composé de type MX, faiblement soluble, se dissociant selon :



on peut, dans un premier temps, considérer la solution comme idéale et assimiler les activités a_i des différentes espèces en solution à leurs concentrations adimensionnelles :

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

De même pour un composé de type M_2X :



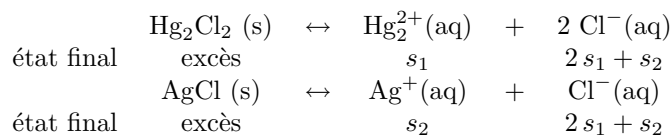
$$K_s = \{c_{\text{M}^+}\}^2\{c_{\text{X}^-}\} = 4\{s\}^3 \Rightarrow \{s\} = (K_s/4)^{1/3}$$

ce qui conduit aux résultats du tableau suivant :

composé	K_s	sol. dans H_2O
AgCl	$1,770 \times 10^{-10}$	$1,330 \times 10^{-5}$
AgBr	$4,955 \times 10^{-13}$	$7,039 \times 10^{-7}$
AgI	$8,318 \times 10^{-17}$	$9,120 \times 10^{-9}$
Ag ₂ S	$6,310 \times 10^{-50}$	$2,508 \times 10^{-17}$

2. On dissout simultanément à 25°C du chlorure mercureux Hg_2Cl_2 et du chlorure d'argent AgCl dans l'eau jusqu'à saturation.

Écriture des équilibres de dissolution :



On peut assimiler les activités aux concentrations adimensionnelles les valeurs des solubilités s_1 et s_2 étant faibles :

$$K_{s,1} = \{c_{\text{Hg}_2^{2+}}\}\{c_{\text{Cl}^-}\}^2$$

$$K_{s,2} = \{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Cl}^-}\}$$

La relation d'électroneutralité s'écrit ⁽¹⁾ :

$$2\{c_{\text{Hg}_2^{2+}}\} + \{c_{\text{Ag}^+}\} = \{c_{\text{Cl}^-}\}$$

De ces équations on déduit :

$$2K_{s,1}/\{c_{\text{Cl}^-}\}^2 + K_{s,2}/\{c_{\text{Cl}^-}\} = \{c_{\text{Cl}^-}\}$$

et $x = \{c_{\text{Cl}^-}\}$ est solution de l'équation :

$$x^3 - K_{s,2}x - 2K_{s,1} = 0$$

On résout numériquement l'équation :

$$y = x^3 - 10^{-9,752}x - 2,637 \times 10^{-18}$$

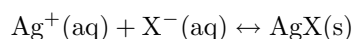
x	x^3	$-10^{-9,752}x$	$-2,637 \times 10^{-18}$	signe de y
10^{-6}	10^{-18}	$-1,770 \times 10^{-16}$	$-2,637 \times 10^{-18}$	-
10^{-5}	10^{-15}	$-1,770 \times 10^{-15}$	$-2,637 \times 10^{-18}$	-
10^{-4}	10^{-12}	$-1,770 \times 10^{-14}$	$-2,637 \times 10^{-18}$	+

Dans l'intervalle $x \in [10^{-5}, 10^{-4}]$ le terme constant de l'équation reste négligeable devant les autres termes. L'équation se réduit à $x = \sqrt{K_{s,2}}$ et l'on obtient :

$$s_1 = c^o\{c_{\text{Hg}_2^{2+}}\} = K_{s,1}/x^2 = 7,447 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$s_2 = c^o\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_{s,2}/x = 1,330 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

3. Les composés solides étant tous du type AgX qui précipitent selon :



lorsque la valeur du produit de solubilité est atteinte. Le composé $\text{AgI}(\text{s})$ ayant le plus petit produit de solubilité précipitera en premier pour une concentration en ion Ag^+ égale à $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_s(\text{AgI})/\{c_{\text{I}^-}\}$. La concentration des autres ions restera alors inchangé jusqu'à ce que l'on atteigne la valeur du produit de solubilité du bromure d'argent AgBr qui se mettra alors à précipiter. La concentration de l'ion Ag^+ sera alors égale à $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_s(\text{AgBr})/\{c_{\text{Br}^-}\}$, celle de l'ion Cl^- sera inchangée et celle de l'ion I^- vaudra $\{c_{\text{I}^-}\} = K_s(\text{AgI})\{c_{\text{Br}^-}\}/K_s(\text{AgBr})$. Les tableau ci-dessous donne les expressions des différentes concentrations lors du début de précipitation des différentes solides.

espèces	Ag^+	I^-	Br^-	Cl^-
valeurs initiales	0	$\{c_{\text{I}^-}\}$	$\{c_{\text{Br}^-}\}$	$\{c_{\text{Cl}^-}\}$
précipitation d'AgI	$\frac{K_s(\text{AgI})}{\{c_{\text{I}^-}\}}$	$\{c_{\text{I}^-}\}$	$\{c_{\text{Br}^-}\}$	$\{c_{\text{Cl}^-}\}$
précipitation d'AgBr	$\frac{K_s(\text{AgBr})}{\{c_{\text{Br}^-}\}}$	$\frac{K_s(\text{AgI})}{K_s(\text{AgBr})}\{c_{\text{Br}^-}\}$	$\{c_{\text{Br}^-}\}$	$\{c_{\text{Cl}^-}\}$
précipitation d'AgCl	$\frac{K_s(\text{AgCl})}{\{c_{\text{Cl}^-}\}}$	$\frac{K_s(\text{AgI})}{K_s(\text{AgCl})}\{c_{\text{Cl}^-}\}$	$\frac{K_s(\text{AgBr})}{K_s(\text{AgCl})}\{c_{\text{Cl}^-}\}$	$\{c_{\text{Cl}^-}\}$

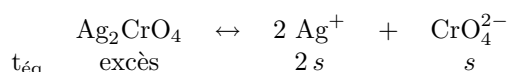
et le tableau suivant les valeurs des concentrations adimensionnelle correspondant aux données de l'exercice

¹On ne fait pas figurer dans cette équation les concentrations $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et c_{OH^-} qui sont égales.

espèces	Ag ⁺	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻
valeurs initiales	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
précipitation d'AgI	10 ^{-12.08}	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
précipitation d'AgBr	10 ^{-9.31}	10 ^{-6.77}	10 ⁻³	10 ⁻²
précipitation d'AgCl	10 ^{-7.75}	10 ^{-8.33}	10 ^{-4.56}	10 ⁻²

2 TD N° 9

1. a)- L'équilibre de dissolution du chromate d'argent Ag₂CrO₄ dans de l'eau pure s'écrit :

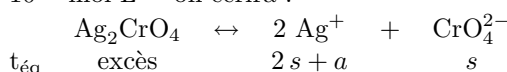


Le produit de solubilité s'exprime selon :

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (a_{\text{Ag}^+})^2 a_{\text{CrO}_4^{2-}} = \{c_{\text{Ag}^+}\}^2 \{c_{\text{CrO}_4^{2-}}\} = 4s^3$$

et la solubilité du chromate d'argent dans de l'eau pure vaut $s = 6,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

- b)- dans une aqueuse de nitrate d'argent qui contient l'ion Ag⁺ à la concentration $c_{\text{Ag}^+} = a = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ on écrira :



Le produit de solubilité s'exprime selon :

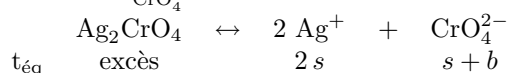
$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \{c_{\text{Ag}^+}\}^2 \{c_{\text{CrO}_4^{2-}}\} = \{s\} (2\{s\} + \{a\})^2$$

et la solubilité du chromate d'argent dans dans une aqueuse de nitrate d'argent qui contient l'ion Ag⁺ à la concentration a est la solution de l'équation du troisième degré :

$$4\{s\}^3 + 2\{a\}\{s\}^2 + \{a\}^2\{s\} - K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0$$

Avant de résoudre numériquement cette équation on suppose que $\{a\} \gg \{s\}$. Dans ces condition on obtient $s = K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/\{a\}^2 = 1,12 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ce qui montre que l'hypothèse est valide et rend inutile la résolution l'équation du troisième degré.

- c)- enfin, dans une solution aqueuse de chromate d'argent qui contient l'ion CrO₄²⁻ à la concentration $c_{\text{CrO}_4^{2-}} = b = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ on écrira :



Le produit de solubilité s'exprime selon :

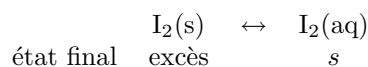
$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \{c_{\text{Ag}^+}\}^2 \{c_{\text{CrO}_4^{2-}}\} = (2\{s\})^2(\{s\} + b)$$

et la solubilité du chromate d'argent dans dans une solution aqueuse de chromate d'argent qui contient l'ion CrO₄²⁻ à la concentration b est la solution de l'équation du troisième degré :

$$4\{s\}^3 + 4\{b\}\{s\}^2 - K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0$$

Avant de résoudre numériquement cette équation on suppose que $\{b\} \gg \{s\}$. Dans ces condition on obtient $s = \sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4\{b\}} = 1,68 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ce qui montre que l'hypothèse est valide et rend inutile la résolution l'équation du troisième degré.

2. a)- L'équilibre de saturation de l'eau par le diiode s'écrit :

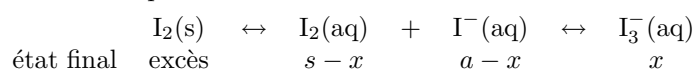


Le diiode étant un composé solide pur seul dans sa phase $a_{\text{I}_2(\text{s})} = 1$. De plus, la solution étant supposée idéale, la constante de cet équilibre a pour expression :

$$K_1 = a_{\text{I}_2(\text{aq})}/a_{\text{I}_2(\text{s})} = a_{\text{I}_2(\text{aq})} \approx \{c_{\text{I}_2}\} = \{s\}$$

et s vaut $0,3/253,809 = 1,182 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- b)- La réaction de complexation s'écrit :



où a est la concentration initiale en ion I^- . En assimilant les activités aux concentrations adimensionnelles, la constante du second équilibre a pour expression :

$$K_2 = \frac{a_{\text{I}_3^-(\text{aq})}}{a_{\text{I}^-(\text{aq})}a_{\text{I}_2(\text{aq})}} \approx \frac{\{c_{\text{I}_3^-(\text{aq})}\}}{\{c_{\text{I}^-(\text{aq})}\}\{c_{\text{I}_2(\text{aq})}\}}$$

- c)- Dans une solution qui contient l'ion I^- , la solubilité du diiode est déterminée à partir des valeurs des concentrations des réactifs en présence à l'équilibre qui figurent, à la question précédente, au dessous de la réaction. Cette solubilité s s'exprime selon :

$$\{s\} = \{c_{\text{I}_3^-}\} + \{c_{\text{I}_2}\}$$

- d)- La relation de conservation de la matière écrite pour l'espèce I^- de concentration initiale a s'écrit :

$$\{a\} = \{c_{\text{I}_3^-}\} + \{c_{\text{I}^-}\}$$

Du système d'équations formé de ces deux expressions et de celles des constantes d'équilibre :

$$K_1 = \{c_{\text{I}_2}\}, \quad K_2 = \frac{\{c_{\text{I}_3^-}\}}{\{c_{\text{I}^-}\}\{c_{\text{I}_2}\}}$$

on déduit :

$$\{s\} = \frac{\{a\}K_1K_2}{1 + K_1K_2} + K_1$$

soit $s = 4,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dans les conditions de l'exercice.

- e)- Pour préparer une solution 0,1 M de diiode, c'est-à-dire plus concentrée que la solution saturée de la question a), il faut introduire une concentration minimale d'iodure de potassium égale à a . Sa valeur est déduite de l'expression précédente :

$$\{a\} = \frac{(1 + K_1K_2)\{s\} - K_1}{K_1K_2}$$

et vaut $a = 0,217 \text{ mol L}^{-1}$ dans les conditions de l'exercice.

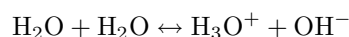
Pour préparer un litre de cette solution, on pèse au moins 0,218 moles d'iode de potassium que l'on dissout dans une fiole jaugée de 1 L contenant environ 0,8 L d'eau déionisée. Une fois la dissolution achevée on introduit 0,1 moles de diiode dans la solution précédente et après sa dissolution on ajoute de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise la solution.

Équilibres acide-base

1 TD N° 10

(Dans ces exercices les solutions sont supposées idéales.)

1. L'équilibre de dissociation de l'eau s'écrit :



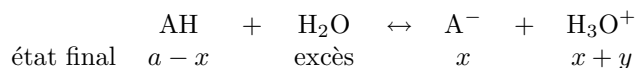
La constante d'équilibre a pour expression :

$$K_e = (a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{OH}^-})/a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}\{c_{\text{OH}^-}\}$$

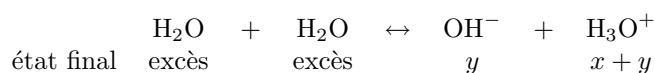
en assimilant les activités aux concentrations adimensionnelles compte tenu des faibles concentrations des espèces H_3O^+ et OH^- dans l'eau :

$\theta/^\circ\text{C}$	T/K	$\lg K$	K	$\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = \{c_{\text{OH}^-}\}$	pH
10	283,15	14,529	$2,959 \times 10^{-15}$	$5,439 \times 10^{-8}$	7,26
25	298,15	13,994	$1,015 \times 10^{-14}$	$1,007 \times 10^{-7}$	7,00
80	353,15	12,587	$2,586 \times 10^{-13}$	$5,085 \times 10^{-7}$	6,29

2. La réaction de l'acide benzoïque, noté AH, sur l'eau s'écrit :



L'équilibre de dissociation de l'eau s'écrit :



L'eau étant en excès on néglige la variation de son nombre de moles. Les inconnues sont : $\{c_{\text{AH}}\}$, $\{c_{\text{A}^-}\}$, $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$, et $\{c_{\text{OH}^-}\}$. Elles sont solutions du système d'équation obtenu en écrivant :

- la conservation de la matière pour l'élément A :

$$a = \{c_{\text{AH}}\} + \{c_{\text{A}^-}\} \quad (7.1)$$

- l'électroneutralité de la solution :

$$\sum_{i=1}^k \{c_i\} z_i = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} - \{c_{\text{A}^-}\} - \{c_{\text{OH}^-}\} = 0 \quad (7.2)$$

- les relations d'équilibre :

$$K = \{c_{\text{A}^-}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}/\{c_{\text{AH}}\} \quad (7.3)$$

$$K_e = \{c_{\text{OH}^-}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \quad (7.4)$$

puisque dans les solutions diluées ou idéales les activités des espèces dissoutes sont assimilables à leurs concentrations adimensionnelles. Par ailleurs l'activité du solvant vaut 1.

On pose $h = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$. De (7.1), (7.3) et (7.4) on tire :

$$\{c_{\text{AH}}\} = (-h^2 + ah + K_e)/h \quad (7.5)$$

De (7.3) et (7.4) on tire :

$$\{c_{\text{A}^-}\} = (h^2 - K_e)/h \quad (7.6)$$

On porte (7.5) et (7.6) dans (7.4) :

$$K = \{c_{\text{A}^-}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}/\{c_{\text{AH}}\} = \frac{h(h^2 - K_e)}{-h^2 + ah + K_e}$$

ce qui conduit à l'équation :

$$h^3 + Kh^2 - (K_e + aK)h - KK_e = 0 \quad (7.7)$$

On calcule la racine $h = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$ de cette équation par dichotomie et l'on poursuit le calcul jusqu'à obtention d'une incertitude inférieure à p %.

a)- a vaut :

$$a = \frac{1,2812}{122,12 \times 0,2} = 0,05246$$

et l'équation (7.7) s'écrit :

$$f(h) = h^3 + 1,230 \cdot 10^{-5} h^2 - (10^{-14} + 6,454 \cdot 10^{-7})h - 1,230 \cdot 10^{-19}$$

On peut dans cette équation négliger le terme en 10^{-14} devant celui en 10^{-7} et il vient :

$$f(h) = h^3 + 1,230 \times 10^{-5} h^2 - 6,454 \times 10^{-7} h - 1,230 \times 10^{-19}$$

La solution étant acide, on recherche la racine de cette équation dans l'intervalle de pH [0, 7]. Pour cela, on étudie le signe de $f(h)$ pour différentes valeurs de l'intervalle en procédant à sa dichotomie à chaque itération.

pH	h^3	kh^2	$-(K_e + aK)h$	$-KK_e$	signe
0,00	1,00	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$-6,45 \cdot 10^{-7}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	+
7,00	$1,00 \cdot 10^{-21}$	$1,23 \cdot 10^{-19}$	$-6,45 \cdot 10^{-14}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	-
4,00	$1,00 \cdot 10^{-12}$	$1,23 \cdot 10^{-13}$	$-6,45 \cdot 10^{-11}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	-
2,00	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-9}$	$-6,45 \cdot 10^{-9}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	+
3,00	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$1,23 \cdot 10^{-11}$	$-6,45 \cdot 10^{-10}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	+
3,50	$3,16 \cdot 10^{-11}$	$1,23 \cdot 10^{-12}$	$-2,04 \cdot 10^{-10}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	-
3,20	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$4,90 \cdot 10^{-12}$	$-4,07 \cdot 10^{-10}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	-
3,10	$5,01 \cdot 10^{-10}$	$7,76 \cdot 10^{-12}$	$-5,13 \cdot 10^{-10}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	-
3,05	$7,08 \cdot 10^{-10}$	$9,77 \cdot 10^{-12}$	$-5,75 \cdot 10^{-10}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$	+

Le pH de la solution, compris entre 3,05 et 3,10, est déterminé avec une incertitude $\Delta\text{pH} = 100 \times 2 \times (3,10 - 3,05)/(3,10 + 3,05) = 1,6\%$, donc inférieure à 2%.

On aurait pu aller plus rapidement à la solution en remarquant qu'aux extrémités de l'intervalle de pH [0, 4] le terme KK_e est toujours négligeable devant les autres termes de $f(h)$ et l'équation se simplifie en une équation du second degré qui admet deux racines de signe contraire :

$$\text{pH} \in [0, 4] \Rightarrow f(h) \approx h^2 + 1,2302 \times 10^{-5} h - 6,4535 \times 10^{-7} = 0$$

La racine positive, la seule à avoir un sens physique, vaut $h = 7,972 \times 10^{-4}$, ce qui correspond à un pH de 3,098.

b)- a vaut maintenant :

$$a = \frac{1,223}{122,12 \times 0,5} = 2,003 \times 10^{-3}$$

et l'équation (7.7) s'écrit :

$$f(h) = h^3 + 1,2302 \times 10^{-5}h^2 - 1,2932 \times 10^{-7}h - 1,2302 \times 10^{-19}$$

Comme précédemment on recherche dans l'intervalle pH [0, 7] la racine de cette équation mais on peut aller rapidement à la solution en remarquant qu'aux extrémités de l'intervalle de pH [2, 4] le terme KK_e est toujours négligeable devant les autres termes de $f(h)$ et l'équation se simplifie en une équation du second degré qui admet deux racines de signe contraire :

$$\text{pH} \in [0, 4] \Rightarrow f(h) \approx h^2 + 1,2302 \times 10^{-5}h - 2,464 \times 10^{-8} = 0$$

La racine positive vaut $h = 1,509 \times 10^{-4}$, ce qui correspond à une valeur pH de 3,82 déterminée avec une incertitude inférieure à 2%.

c)- Le facteur de dilution est de 2000 et a vaut $a = \frac{1,223}{122,12 \times 0,5 \times 2000} = 1,003 \times 10^{-6}$. L'équation (7.7) s'écrit :

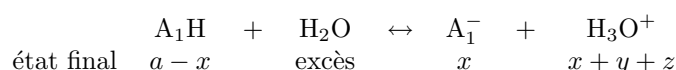
$$f(h) = h^3 + 1,2302 \times 10^{-5}h^2 - 1,233 \times 10^{-11}h - 1,2302 \times 10^{-19}$$

La solution est acide. On recherche par dichotomie, dans l'intervalle de pH [0, 7], la racine de cette équation.

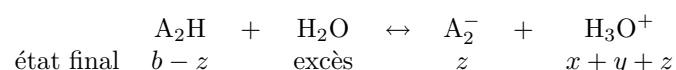
pH	h	$f(h)$	signe
0,00	1,00	1,00	+
7,00	$1,00 \times 10^{-7}$	$-1,23 \times 10^{-18}$	-
4,00	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-12}$	+
6,00	$1,00 \times 10^{-6}$	$8,49 \times 10^{-19}$	+
6,50	$3,16 \times 10^{-7}$	$-2,76 \times 10^{-18}$	-
6,30	$5,01 \times 10^{-7}$	$-3,09 \times 10^{-18}$	-
6,20	$6,31 \times 10^{-7}$	$2,75 \times 10^{-18}$	-
6,10	$7,94 \times 10^{-7}$	$-1,65 \times 10^{-18}$	-
6,05	$8,91 \times 10^{-7}$	$-6,33 \times 10^{-19}$	-

Le pH de la solution, compris entre 6,05 et 6,00, est déterminé avec une incertitude $\Delta\text{pH} = 100 \times 2 \times (6,05 - 6,005)/(6,05 + 6,00) = 0,83\%$, donc inférieure à 1%.

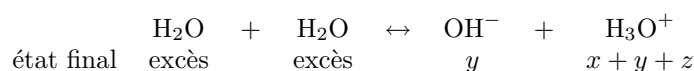
3. Les réactions sont traitées simultanément dans le cas du calcul du pH avec une incertitude déterminée. La réaction de l'acide benzoïque, noté A_1H , sur l'eau s'écrit :



La réaction de l'acide méthanoïque (anciennement appelé formique), noté A_2H , sur l'eau s'écrit :



L'équilibre de dissociation de l'eau s'écrit :



L'eau étant en excès on néglige la variation de son nombre de moles. Les inconnues sont : $\{c_{A_1H}\}$, $\{c_{A_1^-}\}$, $\{c_{A_2H}\}$, $\{c_{A_2^-}\}$, $\{c_{H_3O^+}\}$ et $\{c_{OH^-}\}$. Elles sont solutions du système d'équations obtenu en écrivant les relations :

– de conservation de la matière pour les éléments A_1 et A_2 respectivement :

$$a = \{c_{A_1H}\} + \{c_{A_1^-}\} \quad (7.8)$$

$$b = \{c_{A_2H}\} + \{c_{A_2^-}\} \quad (7.9)$$

– d'électroneutralité de la solution :

$$\{c_{A_1^-}\} + \{c_{A_2^-}\} + \{c_{OH^-}\} = \{c_{H_3O^+}\} \quad (7.10)$$

– d'équilibres écrites pour une solution diluée ($\gamma_i \approx 1$) :

$$K_1 = \{c_{A_1^-}\}\{c_{H_3O^+}\}/\{c_{A_1H}\} \quad (7.11)$$

$$K_2 = \{c_{A_2^-}\}\{c_{H_3O^+}\}/\{c_{A_2H}\} \quad (7.12)$$

$$K_e = \{c_{OH^-}\}\{c_{H_3O^+}\} \quad (7.13)$$

On pose $h = \{c_{H_3O^+}\}$. De (7.8) et (7.11) on tire :

$$\{c_{A_1^-}\} = aK_1/(h + K_1) \quad (7.14)$$

puis de (7.9) et (7.12) :

$$\{c_{A_2^-}\} = bK_2/(h + K_2) \quad (7.15)$$

En reportant (7.14) et (7.15) dans (7.10), il vient avec (7.13) :

$$\frac{aK_1}{h + K_1} + \frac{bK_2}{h + K_2} + \frac{K_e}{h} = h \quad (7.16)$$

ce qui conduit à l'équation :

$$f(h) = h^4 + Ah^3 + Bh^2 - Ch - D = 0 \quad (7.17)$$

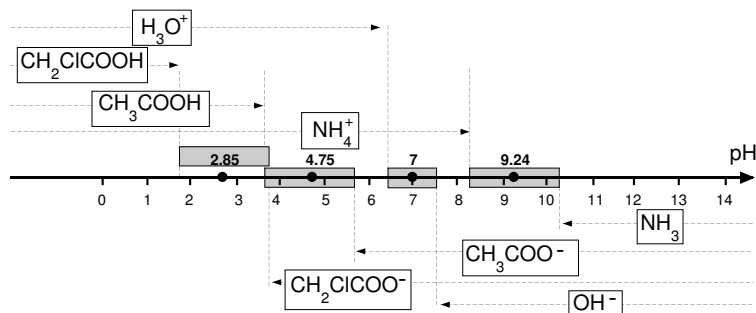
avec $A = K_1 + K_2$, $B = K_1K_2 - K_e - aK_1 - bK_2$, $C = aK_1K_2 + bK_1K_2 + K_e(K_1 + K_2)$, $D = K_1K_2K_e$.

Le facteur de dilution de l'acide benzoïque vaut $5/4$, celui de l'acide formique 5 et $a = 5 c_{A_1H,init}/(4 c^o) = 10^{-3}$, $b = c_{A_2H,init}/(5 c^o) = 10^{-3}$. c^o est la concentration standard. La solution étant acide on recherche la racine de l'équation (7.17) dans l'intervalle pH [2, 7] par dichotomie jusqu'à ce que l'intervalle de pH soit inférieur à l'incertitude p % souhaitée, soit une valeur de pH comprise entre 3,42 et 3,45 dans les conditions de l'exercice.

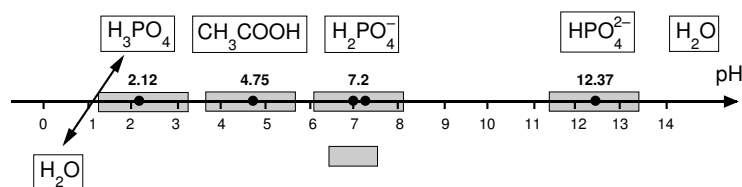
pH	h	$f(h)$	signe
2,00	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-8}$	+
7,00	$1,00 \times 10^{-7}$	$-4,39 \times 10^{-19}$	-
4,00	$1,00 \times 10^{-4}$	$-2,03 \times 10^{-15}$	-
3,00	$1,00 \times 10^{-3}$	$9,98 \times 10^{-13}$	+
3,50	$3,16 \times 10^{-4}$	$-4,17 \times 10^{-15}$	-
3,40	$3,98 \times 10^{-4}$	$5,59 \times 10^{-15}$	+
3,45	$3,55 \times 10^{-4}$	$-8,71 \times 10^{-16}$	-
3,42	$3,80 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-15}$	+

2 TD N° 11

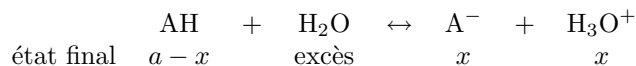
1. Zones de prédominance des différentes espèces :



2. On reporte sur un axe gradué de pH = 0 à pH = 14 les valeurs des pK des différents couples acides bases en présence.



- a)- La réaction principale est à priori celle de l'acide le plus fort sur la base la plus forte.



De l'expression de la constante K de dissociation de l'acide on déduit pour une solution diluée :

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

et la concentration $x = \{c_{\text{A}^-}\}$ est solution de l'équation :

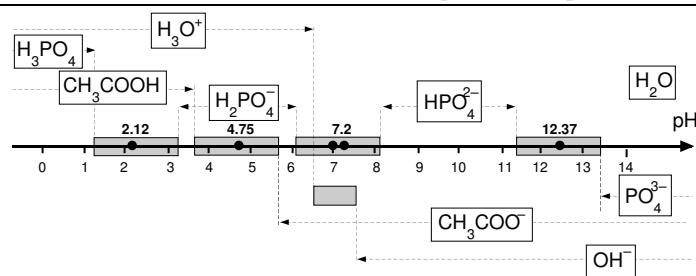
$$x^2 + Kx - aK = 0$$

Le facteur de dilution de l'acide phosphorique 0,1 M vaut 10 et sa concentration adimensionnelle a vaut 0,01. L'équation précédente s'écrit :

$$x^2 + 10^{-2,2}x - 10^{-4,12} = 0$$

Seule la racine positive $x = 5,707 \times 10^{-3}$ de cette équation a un sens physique et le pH vaut 2,24. Cette valeur reportée sur l'axe des pH valide le choix de la réaction principale.

- b)- Les espèces dont la concentration prédomine sont déduites du diagramme ci-dessous.



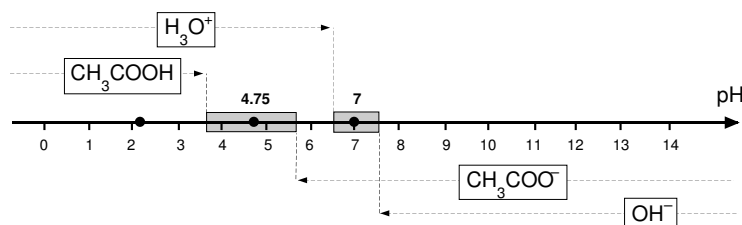
À pH 2,24 la concentration de l'espèce H_3O^+ prédomine devant celle de OH^- . Il en est de même de la concentration de l'espèce CH_3COOH devant celle de CH_3COO^- , mais on ne peut pas définir de prédominance pour les espèces du couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

- c)- Lorsque le pH vaut 3,6 les espèces des différents couples acides bases dont la concentration prédomine sont H_3O^+ (par rapport à OH^-), CH_3COOH (par rapport à CH_3COO^-) et H_2PO_4^- (par rapport à H_3PO_4 , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}).

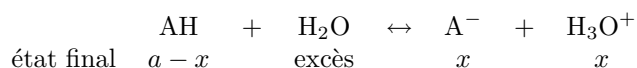
Lorsque le pH vaut 13,5 les espèces des différents couples acide-base dont la concentration prédomine sont OH^- (par rapport à H_3O^+), CH_3COO^- (par rapport à CH_3COOH) et PO_4^{3-} (par rapport à H_3PO_4 , H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}).

- d)- Les acides H_3PO_4 , CH_3COOH et H_2PO_4^- sont neutralisés successivement. Les acides H_3PO_4 et H_2PO_4^- ont la même concentration. La même quantité de soude sera utilisée pour leur neutralisation. Dans les conditions de l'exercice il faudra 10 cm^3 de soude $0,1 \text{ M}$ pour neutraliser chaque acide soit 30 cm^3 au total.

3. Le diagramme des zones de prédominance de CH_3COOH et CH_3COO^- :



montre que lorsque la concentration adimensionnelle a de l'acide vaut 10^{-2} la réaction principale est celle de l'acide CH_3COOH (acide AH) sur la base H_2O selon :



De l'expression de la constante d'acidité K on déduit pour une solution diluée :

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

et la concentration $x = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$ est solution de l'équation :

$$x^2 + Kx - aK = 0$$

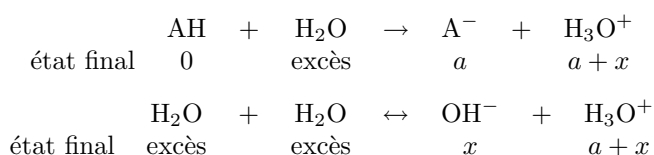
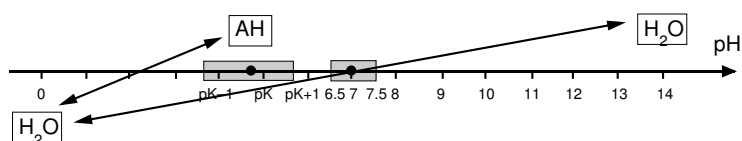
Le pH vaut $-\lg x$ et, pour $a = 10^{-2}$, on obtient :

$$x^2 + 10^{-4,75}x - 10^{-6,75}K = 0 \Rightarrow x = 4,119 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 3,38$$

Lorsque la concentration adimensionnelle a vaut 10^{-5} , la valeur $-\lg a = 5$ est proche de la valeur de $\text{pK} + 1$. On choisit la même réaction principale que précédemment et il vient :

$$x^2 + 10^{-4,75}x - 10^{-9,75}K = 0 \Rightarrow x = 7,316 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 5,15$$

Lorsque la concentration adimensionnelle a vaut $10^{-6,5}$ la valeur $-\lg a = 6,5$ reportée sur le diagramme de zones de prédominance des espèces montre que l'on se trouve dans la zone de prédominance de CH_3COO^- et proche du domaine où intervient la dissociation de l'eau. On choisit donc deux réactions principales : la réaction de l'acide CH_3COOH sur la base H_2O que l'on suppose totale et la réaction de dissociation de l'eau.



On exprime chacune des concentrations en fonction de la concentration en ion H_3O^+ :

$$\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = x + a = h$$

$$\{c_{\text{OH}^-}\} = x = h - a$$

Ces valeurs sont reportées dans la constante de dissociation de l'eau :

$$K_e = h(h - a) = h^2 - ah$$

Le nombre h est solution de l'équation :

$$h^2 - ah - K_e = 0$$

et le pH vaut $-\lg h$ soit dans ce cas :

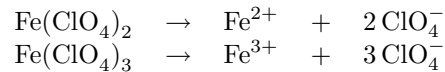
$$h^2 - 10^{-6,5}h - 10^{-14} = 0 \Rightarrow h = 3,452 \times 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 6,46$$

Équilibres électrochimiques

1 TD N° 12

1. Tensions d'équilibre d'électrodes.

a)- Les réactions de dissolution du perchlorate de Fe(II) et de Fe(III) s'écrivent :



La relation de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + p \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + p \lg \left(\frac{(\gamma_{\text{Fe}^{3+}}) \{c_{\text{Fe}^{3+}}\}}{(\gamma_{\text{Fe}^{2+}}) \{c_{\text{Fe}^{2+}}\}} \right) \end{aligned}$$

où $p = RT \ln(10)/F$ vaut 0,0591 V à 25°C et les valeurs des coefficients d'activité $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0,407$ et $\gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0,671$ des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sont calculées en utilisant la relation de Davies écrite à 25°C dans laquelle la valeur de la force ionique I de la solution est calculée en négligeant la dissociation de l'eau :

$$I = (4 c_{\text{Fe}^{2+}} + 9 c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{ClO}_4^-})/2 = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

et l'on obtient finalement :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= 0,771 + 0,0591 \lg(0,407/0,671) \\ &= 0,758 \text{ (V/ENH)} \end{aligned}$$

b)- La réaction de dissolution du nitrate d'argent s'écrit :



La relation de Nernst pour le couple Ag^+/Ag s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}] \end{aligned}$$

La valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ du couple Ag^+/Ag est calculé à partir des énergies potentielles chimiques standard selon :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{F} = 0,799 \text{ V/ENH}$$

avec $\mu_{\text{Ag}}^{\circ} = 0$ et $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

La valeur du coefficient d'activité $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0,901$ de l'ion Ag^+ est calculée en utilisant la relation de Davies dans laquelle la force ionique vaut $c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (électrolyte 1 :1) et l'on obtient finalement :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} &= 0,799 + 0,0591 \lg(0,901 \times 10^{-2}) \\ &= 0,678 \text{ (V/ENH)} \end{aligned}$$

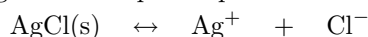
c)- Le potentiel thermodynamique de l'électrode qui correspond au couple redox :



est calculé en utilisant la relation de Nernst qui s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}] \end{aligned}$$

L'activité de l'ion Ag^+ est fixée par l'équilibre de solubilité :



De l'expression du produit de solubilité on déduit :

$$\gamma_{\text{Ag}^+} \{c_{\text{Ag}^+}\} = K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-}) \{c_{\text{Cl}^-}\}]$$

Cette valeur portée dans la relation de Nernst conduit à :

$$E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-}) \{c_{\text{Cl}^-}\}]$$

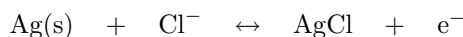
ce qui s'écrit encore :

$$E_{\text{th,AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-}) \{c_{\text{Cl}^-}\}]$$

avec :

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s$$

en considérant le potentiel thermodynamique de l'électrode correspondant au couple redox :



La valeur de $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ est calculée selon :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{F} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ}}{F} = 0,799 \text{ V/ENH}$$

celle du K_s de AgCl en utilisant l'expression :

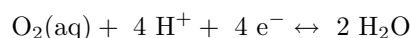
$$K_s = \exp\left(\frac{\mu_{\text{AgCl}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}}{RT}\right) = 1,771 \times 10^{-10}$$

et celle du coefficient d'activité γ_{Cl^-} de l'ion Cl^- en utilisant la relation de Davies. La valeur de la force ionique de la solution est obtenue en négligeant les concentrations des espèces provenant de la dissociation de l'eau, de la dissociation du chlorure d'argent recouvrant l'électrode, devant les concentrations des ions K^+ et Cl^- provenant de la dissociation du KCl :

$$I = (\{c_{\text{K}^+}\} + \{c_{\text{Cl}^-}\})/2 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

et l'on obtient $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,728$ et $E_{\text{th, AgCl/Ag}} = 0,272 \text{ V/ENH}$.

d)- Le potentiel thermodynamique du couple redox $O_2(aq)/H_2O$:



est calculé en utilisant la relation de Nernst avec $a_{H_2O} = 1$:

$$\begin{aligned} E_{th,O_2/H_2O} &= E_{O_2/H_2O}^o + \frac{p}{4} \lg(a_{O_2} a_{H^+}^4) \\ &= E_{O_2/H_2O}^o + \frac{p}{4} \lg(\{c_{O_2}\} (\gamma_{H^+})^4 \{c_{H^+}\}^4) \end{aligned}$$

puisque le dioxygène est une molécule symétrique et que son coefficient d'activité est égal à l'unité. La valeur $\gamma_{H^+} = 0,728$ est calculée en utilisant la relation de Davies à partir de la force ionique de la solution :

$$I = (c_{K^+} + c_{Cl^-})/2 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

obtenue en négligeant la concentration des espèces H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau devant celles des espèces K^+ et Cl^- provenant de la dissociation du KCl. La concentration du dioxygène dissous vaut :

$$c_{O_2} = m_{O_2}/(M_{O_2} V) = 1,988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

et $E_{th,O_2/H_2O} = 0,842$ (V/ENH). En pratique ce n'est pas cette valeur de tension d'électrode qui est mesurée lorsque l'on introduit une électrode inattaquable (le platine par exemple) dans une solution de KCl en équilibre avec du dioxygène à la pression de 1 bar. La surface du métal réagit avec le dioxygène dissous pour donner des oxydes non stœchiométriques et la tension de l'électrode ne peut plus être calculée aussi simplement. Cette valeur de tension d'électrode ne peut être observée qu'en utilisant des électrodes de platine fortement passivées [5].

2. Mesure d'un potentiel thermodynamique standard

a)- La réaction de dissolution du nitrate d'argent s'écrit :



La ddp d'équilibre entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence (ECS) a pour expression :

$$E/(V/ECS) = E_{\text{éq}} - E_{\text{réf}}$$

où $E_{\text{éq}}$ et $E_{\text{réf}}$ sont exprimées par rapport à ENH et la tension $E_{\text{éq}}$ est donnée par la relation de Nernst pour le couple Ag^+/Ag qui s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{th,Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^o + p \lg \left(\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}} \right) \\ &= E_{Ag^+/Ag}^o + p \lg [(\gamma_{Ag^+}) \{c_{Ag^+}\}] \end{aligned}$$

où $p = 0,0591$ V à 25°C et la valeur de γ_{Ag^+} est obtenue en utilisant la relation de Davies dans laquelle la valeur de la force ionique :

$$I = (c_{Ag^+} + c_{NO_3^-})/2 = c_{AgNO_3}$$

est calculée en négligeant la dissociation de l'eau.

b)- Le graphe de $E_{\text{éq}}$ vs. $\lg a_{Ag^+}$ est une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $E_{Ag^+/Ag}^o$.

c_{Ag^+}	$\lg \gamma_{\text{Ag}^+}$	γ_{Ag^+}	$\lg a_{\text{Ag}^+}$	$E_{\text{éq}}$ (V/ECS)	$E_{\text{éq}}$ (V/ENH)
$1 \cdot 10^{-2}$	$-4,41 \cdot 10^{-2}$	0,903	-2,044	0,435	0,679
$4 \cdot 10^{-3}$	$-2,94 \cdot 10^{-2}$	0,935	-2,427	0,413	0,657
$1 \cdot 10^{-3}$	$-1,53 \cdot 10^{-2}$	0,965	-3,015	0,378	0,622
$4 \cdot 10^{-4}$	$-9,86 \cdot 10^{-3}$	0,978	-3,408	0,355	0,599
$1 \cdot 10^{-4}$	$-5,00 \cdot 10^{-3}$	0,989	-4,005	0,319	0,563
$4 \cdot 10^{-5}$	$-3,18 \cdot 10^{-3}$	0,993	-4,401	0,296	0,540

- c)- On détermine l'équation de la droite des moindres carrés qui correspond aux points expérimentaux. De son équation, qui a pour expression :

$$y = 0,800 + 0,0591x$$

On déduit la valeur $p = 0,0591 \text{ V}$ de la pente de l'électrode et la valeur $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,800 \text{ V/ENH}$ du potentiel thermodynamique standard du couple Ag^+/Ag .

2 TD N° 13

1. a)- Le couple redox Ag^+/Ag est à l'origine de la tension d'équilibre $E_{\text{éq}}$ de l'électrode d'argent.

- b)- L'expression de $E_{\text{éq}}$ en fonction de l'activité de l'ion Ag^+ est déduite la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + p \lg a_{\text{Ag}^+} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}] \end{aligned}$$

où $p = 0,0591 \text{ V}$ à 25°C .

- c)- $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} - p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}]$. La force ionique de la solution vaut :

$$\begin{aligned} I &= (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-})/2 \\ &\approx (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{NO}_3^-})/2 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

en négligeant les concentrations des espèces H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau devant celles des ions provenant de la dissociation du nitrate d'argent. La valeur de γ_{Ag^+} est calculée à partir de la relation de Davies :

$$\lg \gamma_i = -0,5115 |z_i^2| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = -0,0455$$

d'où $\gamma_i = 0,901$ et l'on obtient $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,800 \text{ V/ENH}$.

- d)- Le couple redox Ag^+/Ag est à l'origine des tensions d'électrodes $E_{\text{éq},1}$ et $E_{\text{éq},2}$. Leurs expressions sont déduites de la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq},1} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+,1}) \{c_{\text{Ag}^+,1}\}] \\ E_{\text{éq},2} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+,2}) \{c_{\text{Ag}^+,2}\}] \end{aligned}$$

- e)- Dans le compartiment 2 le chlorure d'argent recouvrant l'électrode se dissocie selon :



De l'expression du produit de solubilité du chlorure d'argent, on déduit :

$$(\gamma_{\text{Ag}^+,2})\{c_{\text{Ag}^+,2}\} = K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}]$$

et il vient :

$$E_{\text{éq},2} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}]$$

- f)- De la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{éq},2} - E_{\text{éq},1} \\ &= p \lg K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}] - p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+,1})\{c_{\text{Ag}^+,1}\}] \end{aligned}$$

on déduit :

$$\lg K_s = \frac{\Delta E}{p} + \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\} (\gamma_{\text{Ag}^+,1})\{c_{\text{Ag}^+,1}\}]$$

Les valeurs des coefficient d'activité $\gamma_{\text{Cl}^-,2}$ et $\gamma_{\text{Ag}^+,1}$ sont calculées en utilisant la relation de Davies. Les forces ioniques des solutions de nitrate d'argent et de chlorure de potassium sont égales lorsque l'on néglige dans le compartiment 2 les concentrations des espèces Ag^+ et Cl^- provenant de la dissociation du chlorure d'argent. Les coefficients d'activité $\gamma_{\text{Cl}^-,2}$ et $\gamma_{\text{Ag}^+,1}$ ont la même valeur 0,901 et K_s vaut :

$$\lg K_s = -0,335/0,05916 + 2 \lg(0,901 \times 10^{-2}) = -9,754$$

soit $K_s = 10^{-9,754}$.

- g)- Le logarithme népérien du produit de solubilité a pour expression :

$$\frac{\ln K_s}{\ln(10)} = \frac{\Delta E}{p} + \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\} (\gamma_{\text{Ag}^+,1})\{c_{\text{Ag}^+,1}\}]$$

Si l'on admet que les incertitudes sur la pente de l'électrode, la force ionique et les concentrations peuvent être négligées devant l'incertitude sur ΔE alors :

$$\Delta K_s / K_s = \ln(10) \Delta \Delta E / p = 10^{-4} \ln(10) / p = 4 \%$$

- h)- La tension $E_{\text{éq},2}$ peut s'écrire de deux façons :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq},2} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}] \\ &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}] \end{aligned}$$

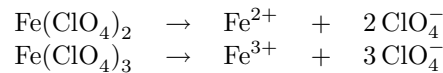
En comparant ces expressions on obtient :

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s \\ &= 0,800 + 0,05916 \lg 10^{-9,754} = 0,223 \text{ V/ENH.} \end{aligned}$$

Équilibres d'oxydo-réduction

1 TD N° 14

1. a)- Les réactions de dissolution du perchlorate de Fe(II) et de Fe(III) s'écrivent :



La relation de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + p \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + p \lg \left(\frac{(\gamma_{\text{Fe}^{3+}}) \{c_{\text{Fe}^{3+}}\}}{(\gamma_{\text{Fe}^{2+}}) \{c_{\text{Fe}^{2+}}\}} \right) \end{aligned}$$

où $p = RT \ln(10)/F$ vaut 0,0591 V à 25°C et les valeurs des coefficients d'activité $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0,407$ et $\gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0,671$ des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sont calculées en utilisant la relation de Davies écrite à 25°C dans laquelle la valeur de la force ionique I de la solution est calculée en négligeant la dissociation de l'eau :

$$I = (4 c_{\text{Fe}^{2+}} + 9 c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{ClO}_4^-})/2 = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

et l'on obtient finalement :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= 0,771 + 0,0591 \lg(0,407/0,671) \\ &= 0,758 \text{ (V/ENH)} \end{aligned}$$

- b)- La réaction de dissolution du nitrate d'argent s'écrit :



La relation de Nernst pour le couple Ag^+/Ag s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}] \end{aligned}$$

La valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ du couple Ag^+/Ag est calculé à partir des énergies potentielles chimiques standard selon :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{F} = 0,799 \text{ V/ENH}$$

avec $\mu_{\text{Ag}}^{\circ} = 0$ et $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

La valeur du coefficient d'activité $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0,901$ de l'ion Ag^+ est calculée en utilisant la relation de Davies dans laquelle la force ionique vaut $c =$

$10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (électrolyte 1 :1) et l'on obtient finalement :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} &= 0,799 + 0,0591 \lg(0,901 \times 10^{-2}) \\ &= 0,678 \text{ (V/ENH)} \end{aligned}$$

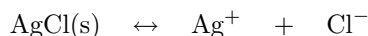
c)- Le potentiel thermodynamique de l'électrode qui correspond au couple redox :



est calculé en utilisant la relation de Nernst qui s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}] \end{aligned}$$

L'activité de l'ion Ag^+ est fixée par l'équilibre de solubilité :



De l'expression du produit de solubilité on déduit :

$$\gamma_{\text{Ag}^+} \{c_{\text{Ag}^+}\} = K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-}) \{c_{\text{Cl}^-}\}]$$

Cette valeur portée dans la relation de Nernst conduit à :

$$E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-}) \{c_{\text{Cl}^-}\}]$$

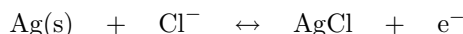
ce qui s'écrit encore :

$$E_{\text{th,AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-}) \{c_{\text{Cl}^-}\}]$$

avec :

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s$$

en considérant le potentiel thermodynamique de l'électrode correspondant au couple redox :



La valeur de $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ est calculée selon :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{F} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ}}{F} = 0,799 \text{ V/ENH}$$

celle du K_s de AgCl en utilisant l'expression :

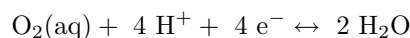
$$K_s = \exp \left(\frac{\mu_{\text{AgCl}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}}{RT} \right) = 1,771 \times 10^{-10}$$

et celle du coefficient d'activité γ_{Cl^-} de l'ion Cl^- en utilisant la relation de Davies. La valeur de la force ionique de la solution est obtenue en négligeant les concentrations des espèces provenant de la dissociation de l'eau, de la dissociation du chlorure d'argent recouvrant l'électrode, devant les concentrations des ions K^+ et Cl^- provenant de la dissociation du KCl :

$$I = (\{c_{\text{K}^+}\} + \{c_{\text{Cl}^-}\})/2 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

et l'on obtient $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,728$ et $E_{\text{th, AgCl/Ag}} = 0,272 \text{ V/ENH}$.

d)- Le potentiel thermodynamique du couple redox $O_2(aq)/H_2O$:



est calculé en utilisant la relation de Nernst avec $a_{H_2O} = 1$:

$$\begin{aligned} E_{th,O_2/H_2O} &= E_{O_2/H_2O}^{\circ} + \frac{p}{4} \lg(a_{O_2} a_{H^+}^4) \\ &= E_{O_2/H_2O}^{\circ} + \frac{p}{4} \lg(\{c_{O_2}\}(\gamma_{H^+})^4 \{c_{H^+}\}^4) \end{aligned}$$

puisque le dioxygène est une molécule symétrique et que son coefficient d'activité est égal à l'unité. La valeur $\gamma_{H^+} = 0,728$ est calculée en utilisant la relation de Davies à partir de la force ionique de la solution :

$$I = (c_{K^+} + c_{Cl^-})/2 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

obtenue en négligeant la concentration des espèces H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau devant celles des espèces K^+ et Cl^- provenant de la dissociation du KCl. La concentration du dioxygène dissous vaut :

$$c_{O_2} = m_{O_2}/(M_{O_2} V) = 1,988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

et $E_{th,O_2/H_2O} = 0,842$ (V/ENH). En pratique ce n'est pas cette valeur de tension d'électrode qui est mesurée lorsque l'on introduit une électrode inattaquable (le platine par exemple) dans une solution de KCl en équilibre avec du dioxygène à la pression de 1 bar. La surface du métal réagit avec le dioxygène dissous pour donner des oxydes non stœchiométriques et la tension de l'électrode ne peut plus être calculée aussi simplement. Cette valeur de tension d'électrode ne peut être observée qu'en utilisant des électrodes de platine fortement passivées [5].

2. a)- La réaction de dissolution du nitrate d'argent s'écrit :



La ddp d'équilibre entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence (ECS) a pour expression :

$$E/(V/ECS) = E_{\text{éq}} - E_{\text{réf}}$$

où $E_{\text{éq}}$ et $E_{\text{réf}}$ sont exprimées par rapport à ENH et la tension $E_{\text{éq}}$ est donnée par la relation de Nernst pour le couple Ag^+/Ag qui s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{th,Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + p \lg \left(\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}} \right) \\ &= E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{Ag^+}) \{c_{Ag^+}\}] \end{aligned}$$

où $p = 0,0591$ V à 25°C et la valeur de γ_{Ag^+} est obtenue en utilisant la relation de Davies dans laquelle la valeur de la force ionique :

$$I = (c_{Ag^+} + c_{NO_3^-})/2 = c_{AgNO_3}$$

est calculée en négligeant la dissociation de l'eau.

b)- Le graphe de $E_{\text{éq}}$ vs. $\lg a_{Ag^+}$ est une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $E_{Ag^+/Ag}^{\circ}$.

c_{Ag^+}	$\lg \gamma_{\text{Ag}^+}$	γ_{Ag^+}	$\lg a_{\text{Ag}^+}$	$E_{\text{éq}}$ (V/ECS)	$E_{\text{éq}}$ (V/ENH)
$1 \cdot 10^{-2}$	$-4,41 \cdot 10^{-2}$	0,903	$-2,044$	0,435	0,679
$4 \cdot 10^{-3}$	$-2,94 \cdot 10^{-2}$	0,935	$-2,427$	0,413	0,657
$1 \cdot 10^{-3}$	$-1,53 \cdot 10^{-2}$	0,965	$-3,015$	0,378	0,622
$4 \cdot 10^{-4}$	$-9,86 \cdot 10^{-3}$	0,978	$-3,408$	0,355	0,599
$1 \cdot 10^{-4}$	$-5,00 \cdot 10^{-3}$	0,989	$-4,005$	0,319	0,563
$4 \cdot 10^{-5}$	$-3,18 \cdot 10^{-3}$	0,993	$-4,401$	0,296	0,540

- c)- On détermine l'équation de la droite des moindres carrés qui correspond aux points expérimentaux. De son équation, qui a pour expression :

$$y = 0,800 + 0,0591x$$

On déduit la valeur $p = 0,0591 \text{ V}$ de la pente de l'électrode et la valeur $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,800 \text{ V/ENH}$ du potentiel thermodynamique standard du couple Ag^+/Ag .

3. a)- Le couple redox Ag^+/Ag est à l'origine de la tension d'équilibre $E_{\text{éq}}$ de l'électrode d'argent.

- b)- L'expression de $E_{\text{éq}}$ en fonction de l'activité de l'ion Ag^+ est déduite la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg a_{\text{Ag}^+} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}] \end{aligned}$$

où $p = 0,0591 \text{ V}$ à 25°C .

- c)- $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} - p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+}) \{c_{\text{Ag}^+}\}]$. La force ionique de la solution vaut :

$$\begin{aligned} I &= (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-})/2 \\ &\approx (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{NO}_3^-})/2 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

en négligeant les concentrations des espèces H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau devant celles des ions provenant de la dissociation du nitrate d'argent. La valeur de γ_{Ag^+} est calculée à partir de la relation de Davies :

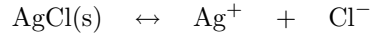
$$\lg \gamma_i = -0,5115 |z_i^2| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = -0,0455$$

d'où $\gamma_i = 0,901$ et l'on obtient $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,800 \text{ V/ENH}$.

- d)- Le couple redox Ag^+/Ag est à l'origine des tensions d'électrodes $E_{\text{éq},1}$ et $E_{\text{éq},2}$. Leurs expressions sont déduites de la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq},1} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+,1}) \{c_{\text{Ag}^+,1}\}] \\ E_{\text{éq},2} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+,2}) \{c_{\text{Ag}^+,2}\}] \end{aligned}$$

- e)- Dans le compartiment 2 le chlorure d'argent recouvrant l'électrode se dissocie selon :



De l'expression du produit de solubilité du chlorure d'argent, on déduit :

$$(\gamma_{\text{Ag}^+,2})\{c_{\text{Ag}^+,2}\} = K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}]$$

et il vient :

$$E_{\text{éq},2} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}]$$

- f)- De la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{éq},2} - E_{\text{éq},1} \\ &= p \lg K_s / [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}] - p \lg [(\gamma_{\text{Ag}^+,1})\{c_{\text{Ag}^+,1}\}] \end{aligned}$$

on déduit :

$$\lg K_s = \frac{\Delta E}{p} + \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\} (\gamma_{\text{Ag}^+,1})\{c_{\text{Ag}^+,1}\}]$$

Les valeurs des coefficient d'activité $\gamma_{\text{Cl}^-,2}$ et $\gamma_{\text{Ag}^+,1}$ sont calculées en utilisant la relation de Davies. Les forces ioniques des solutions de nitrate d'argent et de chlorure de potassium sont égales lorsque l'on néglige dans le compartiment 2 les concentrations des espèces Ag^+ et Cl^- provenant de la dissociation du chlorure d'argent. Les coefficients d'activité $\gamma_{\text{Cl}^-,2}$ et $\gamma_{\text{Ag}^+,1}$ ont la même valeur 0,901 et K_s vaut :

$$\lg K_s = -0,335/0,05916 + 2 \lg(0,901 \times 10^{-2}) = -9,754$$

soit $K_s = 10^{-9,754}$.

- g)- Le logarithme népérien du produit de solubilité a pour expression :

$$\frac{\ln K_s}{\ln(10)} = \frac{\Delta E}{p} + \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\} (\gamma_{\text{Ag}^+,1})\{c_{\text{Ag}^+,1}\}]$$

Si l'on admet que les incertitudes sur la pente de l'électrode, la force ionique et les concentrations peuvent être négligées devant l'incertitude sur ΔE alors :

$$\Delta K_s / K_s = \ln(10) \Delta \Delta E / p = 10^{-4} \ln(10) / p = 4 \%$$

- h)- La tension $E_{\text{éq},2}$ peut s'écrire de deux façons :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq},2} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}] \\ &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - p \lg [(\gamma_{\text{Cl}^-,2})\{c_{\text{Cl}^-,2}\}] \end{aligned}$$

En comparant ces expressions on obtient :

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg K_s \\ &= 0,800 + 0,05916 \lg 10^{-9,754} = 0,223 \text{ V/ENH.} \end{aligned}$$

2 TD N° 15

1. a)- La relation qui lie le logarithme népérien de la constante d'équilibre aux énergies potentielle chimiques standard s'écrit dans ce cas :

$$\ln K = \frac{\mu_{\text{Cl}_2(\text{g})}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^{\circ}}{RT} = -\frac{\mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^{\circ}}{RT}$$

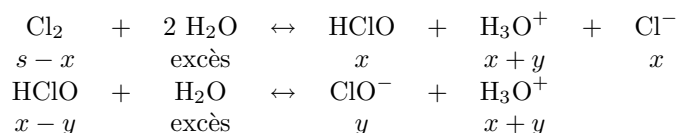
où $\mu_{\text{Cl}_2(\text{g})}^{\circ} = 0$ par convention et l'on obtient :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^{\circ} &= -RT \ln K = 8,314 \times 298,15 \times \ln(5,478 \times 10^{-2}) \\ &= 7200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

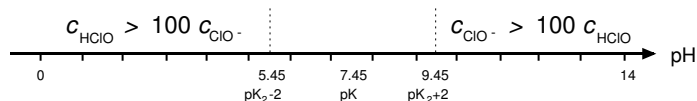
- b)- De l'expression de $K = \{c_{\text{Cl}_2}\} / \{P_{\text{Cl}_2}\}$ on déduit :

$$c_{\text{Cl}_2} = K \{P_{\text{Cl}_2}\} c^{\circ} = 5,258 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

c)-



- d)- De l'expression de la constante d'équilibre K_2 on déduit : $\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg(\{c_{\text{ClO}^-}\} / \{c_{\text{HClO}}\})$. Lorsque $c_{\text{ClO}^-} > 100 \times c_{\text{HClO}}$ alors $\text{pH} > \text{p}K_2 + 2$ et lorsque $c_{\text{HClO}} > 100 \times c_{\text{ClO}^-}$ alors $\text{pH} < \text{p}K_2 + 2$.



- e)- Le diagramme de prédominance précédemment tracé montre qu'en milieu acide $c_{\text{HClO}} \gg c_{\text{ClO}^-}$ et l'acide hypochloreux HClO est très peu dissocié. La réaction de dismutation du dichlore en acide hypochloreux et chlorure est la réaction principale à partir de laquelle on effectue le calcul de la valeur approchée du pH.

- f)- La réaction :



est la réaction principale. Des expressions de K et K_1 :

$$K = \{c_{\text{Cl}_2}\} / \{P_{\text{Cl}_2}\} \quad K_1 = \{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\} / \{c_{\text{Cl}_2}\}$$

on déduit : $\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\} = K K_1 \{P_{\text{Cl}_2}\}$ et avec $x = c_{\text{Cl}^-} \approx c_{\text{HClO}} \approx c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ il vient :

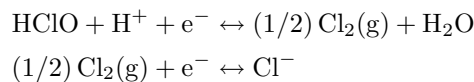
$$\{x\}^3 = K K_2 \{P_{\text{Cl}_2}\} \Rightarrow \text{pH} = \frac{-\lg(K K_1 \{P_{\text{Cl}_2}\})}{3} = 1,571$$

- g)- La solubilité du dichlore qui a pour expression :

$$s = c_{\text{Cl}_2} + c_{\text{Cl}^-} = (K \{P_{\text{Cl}_2}\} + x) c^{\circ}$$

$$\text{vaut : } s = 5,478 \times 10^{-2} \times 0,96 + 10^{-1,571} = 7,945 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

h)- L'élément chlore est au degré d'oxydation (I) dans HClO, 0 dans Cl₂ et (-I) dans Cl⁻. Les équation électroniques correspondant aux deux couples redox s'écrivent :



Les solution étant supposées idéales les potentiels thermodynamiques des deux couples ont pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,HClO(aq)/Cl}_2(\text{g})} &= E_{\text{HClO(aq)/Cl}_2(\text{g})}^{\circ} + p \lg \frac{\{c_{\text{HClO(aq)}}\} \{c_{\text{H}^+}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}} \\ E_{\text{th,Cl}_2(\text{g)/Cl}^-} &= E_{\text{Cl}_2(\text{g)/Cl}^-}^{\circ} + p \lg \frac{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}}{\{c_{\text{Cl}^-}\}} \end{aligned}$$

i)- Les espèces de la solution étant en équilibre les tensions thermodynamiques des couples HClO(aq)/Cl₂(g) et Cl₂(g)/Cl⁻(aq) sont égales :

$$E_{\text{Cl}_2(\text{g)/Cl}^-}^{\circ} + p \lg \frac{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}}{\{c_{\text{Cl}^-}\}} = E_{\text{HClO/Cl}_2(\text{g})}^{\circ} + p \lg \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}^+}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}}$$

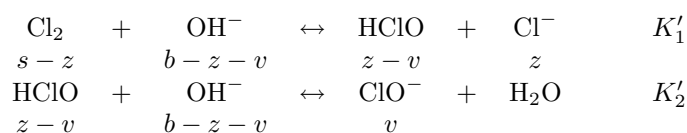
soit :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}_2(\text{g)/Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{HClO/Cl}_2(\text{g})}^{\circ} &= p \lg \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}} \\ &= p \lg(K_1/K) \end{aligned}$$

et il vient :

$$\frac{K_1}{K} = 10^{\frac{E_{\text{Cl}_2(\text{g)/Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{HClO/Cl}_2(\text{g})}^{\circ}}{p}}$$

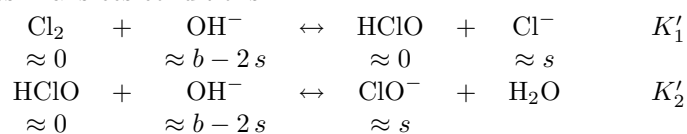
j)-



k)-

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{c_{\text{Cl}_2}\} \{c_{\text{OH}^-}\}} = \frac{K_1}{K_e} = 3,686 \times 10^{10} \\ K'_2 &= \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}}{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{OH}^-}\}} = \frac{K_2}{K_e} = 3,551 \times 10^6 \end{aligned}$$

l)- Les valeurs de K'₁ et K'₂ étant supérieures à 10³ les réactions correspondantes peuvent être considérées comme quasi totales autrement dit quantitatives. Dans ces conditions :



On constate que $\{c_{\text{Cl}^-}\} \approx s$ et $\{c_{\text{ClO}^-}\} \approx s$. Des expressions de K , K'_1 et K'_2 on déduit :

$$\begin{aligned} K'_2 &= \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}}{\{c_{\text{HClO}}\}\{c_{\text{OH}^-}\}} \Rightarrow \{c_{\text{HClO}}\} = \frac{s}{K'_2 10^{(\text{pH}-14)}} \\ K'_1 &= \frac{\{c_{\text{HClO}}\}\{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{c_{\text{Cl}_2}\}\{c_{\text{OH}^-}\}} \Rightarrow \{c_{\text{Cl}_2}\} = \frac{s^2}{K'_1 K'_2 10^{2(14-\text{pH})}} \\ K &= \frac{\{c_{\text{Cl}_2}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}} \Rightarrow \{P_{\text{Cl}_2}\} = \frac{s^2}{K K'_1 K'_2 10^{2(\text{pH}-14)}} \end{aligned}$$

m)- La valeur du rapport $c_{\text{ClO}^-}/c_{\text{HClO}}$ déduite de l'expression :

$$K_2 = \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{HClO}}\}} \Rightarrow \frac{c_{\text{ClO}^-}}{c_{\text{HClO}}} = K_2 10^{\text{pH}} = 3,551 \times 10^3$$

montre qu'à cette valeur de pH l'acide hypochloreux est totalement dissocié. Dans ces conditions $c_{\text{ClO}^-} \approx c_{\text{Cl}^-} = s$.

n)- En utilisant la relation établie à la question l) il vient :

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{P^\circ s^2}{K \times K'_1 \times K'_2 \times 10^{2(\text{pH}-14)}} = 3,394 \times 10^{-12} \text{ bar}$$

ce qui explique qu'à cette valeur de pH l'eau de javel n'ait pas l'odeur du dichlore.

o)- $s = \{c_{\text{Cl}_2}\} + \{c_{\text{HClO}}\} + \{c_{\text{ClO}^-}\} = \tau/(V_M)$.

p)- Le nombre de moles de dichlore $n_{\text{Cl}_2} = (1000 \times p) / M_{\text{Cl}_2}$ est contenu dans un volume égal à $1/\rho$ litre et la concentration du chlore dans l'eau de javel vaut donc : $s = (1000 \times \rho \times p) / M_{\text{Cl}_2}$.

q)- Des deux relations précédentes on déduit que :

$$p = (\tau M_{\text{Cl}_2}) / (1000 \times \rho \times V_M).$$

r)- L'ancienne concentration des doses concentrées d'eau de javel valait : $48/22,711 = 2,114 \text{ mol L}^{-1}$.

s)- La concentration actuelle de ces doses vaut :

$$(0,096 \times 1162) / 70,90 = 1,573 \text{ mol L}^{-1}.$$

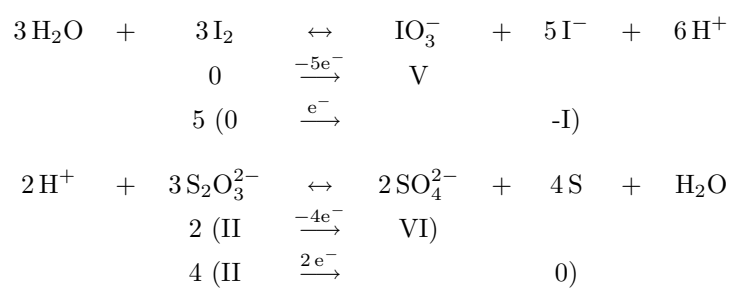
t)- Une mole d'ion hypochlorite libère une mole de diode dosée par deux moles d'ion thiosulfate : $n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}/2$ on en déduit que :

$$2 c_{\text{ClO}^-} V_{\text{ClO}^-} = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \Rightarrow c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{2 c_{\text{ClO}^-} V_{\text{ClO}^-}}{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

et avec $V_{\text{ClO}^-} = V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 20 \text{ cm}^3$ il vient :

$$c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2 c_{\text{ClO}^-} = 3,142/100 = 3,142 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

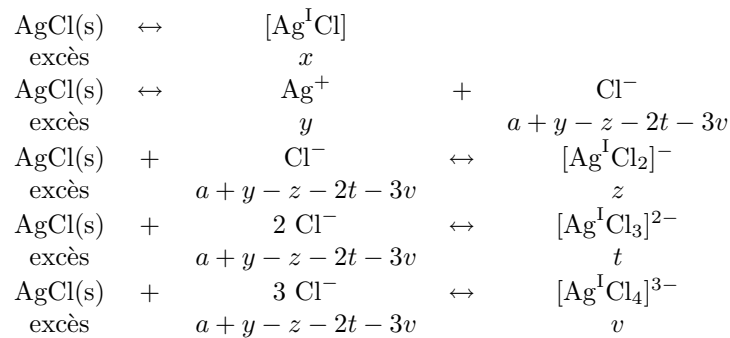
u)- Équilibre des réaction en utilisant les nombres d'oxydation :



Équilibres de complexation

1 TD N° 16

1. a)- La dissolution du chlorure d'argent dans une solution qui contient l'ion chlorure à la concentration adimensionnelle a s'effectue selon :



lorsque l'ion Ag^+ donne avec le ligand Cl^- les ions complexes $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}]$, $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_3]^{2-}$ et $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_4]^{3-}$. La solubilité du chlorure d'argent $s = \{s\}c^o$ a pour expression :

$$\begin{aligned}
 \{s\} &= \{c_{\text{Ag}^+}\} + \{c_{\text{AgCl}}\} + \{c_{\text{AgCl}_2^-}\} + \{c_{\text{AgCl}_3^{2-}}\} + \{c_{\text{AgCl}_4^{3-}}\} \\
 &= x + y + z + t + v
 \end{aligned}$$

que l'on écrit plus simplement :

$$\{s\} = \{c_M\} + \{c_{\text{MX}}\} + \{c_{\text{MX}_2}\} + \{c_{\text{MX}_3}\} + \{c_{\text{MX}_4}\}$$

En assimilant les activités des espèces en solution à leurs concentrations adimensionnelles et en utilisant les relations d'équilibres écrites en admettant que la solution est idéale, par exemple :

$$K_s = (\{c_{\text{Ag}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}) = (\{c_M\} \{c_X\}) \Rightarrow \{c_M\} = K_s / \{c_X\}$$

il vient :

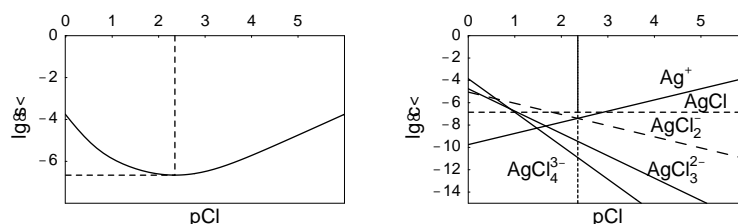
$$\{s\} = K_s (1/\{c_X\} + K_1'' + K_2'' \{c_X\} + K_3'' \{c_X\}^2 + K_4'' \{c_X\}^3)$$

De la relation $\text{pX} = -\lg\{c_X\}$, on déduit que $\{c_X\} = 10^{-\text{pX}}$, ce qui conduit à :

$$\{s\} = K_s (10^{\text{pX}} + K_1'' + K_2'' 10^{-\text{pX}} + K_3'' 10^{-2\text{pX}} + K_4'' 10^{-3\text{pX}})$$

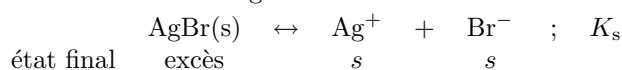
avec $X = \text{Cl}^-$.

- b)- Le diagramme de solubilité du chlorure d'argent $\lg\{s\}$ vs. pCl et les diagrammes $\lg\{c\}$ vs. pCl des différents complexes de l'ion Ag^+ sont représentés ci-dessous.



- c)- La solubilité minimale déterminée graphiquement correspond au point de coordonnées $\{2,35; -6,66\}$ du graphe et vaut $s = \{s\}c^o = 2,20 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ pour une concentration en chlorure $c_{\text{Cl}^-} = 4,426 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Les espèces Ag^{I} qui prédominent en solution sont alors AgCl , Ag^+ et AgCl_2^- .

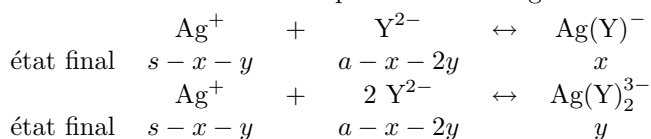
2. a)- La dissolution du bromure d'argent dans l'eau s'écrit :



où $K_s = \{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Br}^-}\}$ puisque l'on suppose la solution idéale, et la solubilité du bromure d'argent vaut :

$$s = \sqrt{K_s} = 10^{-12,3/2} = 7,079 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

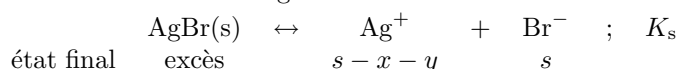
- b)- Dans le thiosulfate de sodium, de concentration adimensionnelle a , l'ion thiosulfate noté Y^{2-} forme deux complexes de l'ion Ag^+ selon :



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont pour expressions :

$$K_1'' = \frac{\{c_{\text{Ag(Y)}^-}\}}{\{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Y}^{2-}}\}}; K_2'' = \frac{\{c_{\text{Ag(Y)}_2^{3-}}\}}{\{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Y}^{2-}}\}^2}$$

La dissolution du bromure d'argent dans le thiosulfate de sodium s'écrit :



Les relations de conservation de la matière pour $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et Ag^+ s'écrivent :

$$\begin{aligned} a &= \{c_{\text{Y}^{2-}}\} + \{c_{\text{Ag(Y)}^-}\} + 2\{c_{\text{Ag(Y)}_2^{3-}}\} \\ s &= \{c_{\text{Ag}^+}\} + \{c_{\text{Ag(Y)}^-}\} + \{c_{\text{Ag(Y)}_2^{3-}}\} \end{aligned}$$

En utilisant la relation ci dessus et les expression des constantes de stabilité des complexes il vient :

$$s = \sqrt{K_s + K_s K_1'' \{c_{\text{Y}^{2-}}\} + K_s K_2'' \{c_{\text{Y}^{2-}}\}^2}$$

Dans cette expression les termes K_s et $K_s K_1'' \{c_{\text{Y}^{2-}}\}$ sont négligeables devant le terme $K_s K_2'' \{c_{\text{Y}^{2-}}\}^2$ lorsque la concentration de l'ion Y^{2-} est supérieure à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui signifie que $\{c_{\text{Ag}^+}\}, \{c_{\text{Ag(Y)}^-}\} \ll \{c_{\text{Ag(Y)}_2^{3-}}\}$ et l'on obtient :

$$s \approx \sqrt{K_s K_2'' \{c_{\text{Y}^{2-}}\}}$$

soit :

$$a \approx \{c_{Y^{2-}}\} + 2\{c_{Ag(Y)_2^{3-}}\}$$

$$s \approx \{c_{Ag(Y)_2^{3-}}\}$$

et il vient :

$$\{c_{Y^{2-}}\} \approx \frac{a}{1 + 2\sqrt{K_s K_2''}} \Rightarrow s \approx \frac{a\sqrt{K_s K_2''}}{1 + 2\sqrt{K_s K_2''}}$$

Dans le cas où $a = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, alors $s = 4,442 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

- c)- Dans ces conditions, un litre de ce fixateur sera théoriquement capable de dissoudre $4,442 \times 10^{-2} \times 187,78 = 8,341 \text{ g}$ de bromure d'argent.

Bibliographie

- [1] Usuel de Chimie Générale et Minérale,
M. Bernard et F. Busnot,
Dunod, Paris (1996). ISBN 9-782-100-030507.

- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition,
R.C. Weast Editor CRC Press, INC. Boca Raton, Florida (1996).

- [3] CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 1998,
P.J. Mohr and B. N. Taylor,
Review of Modern Physics, (72) April 2000, p. 447.

- [4] Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C,
Marcel Pourbaix,
Gauthier-Villar, Paris (1963).

- [5] Standard potentials in aqueous solutions,
A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan,
IUPAC, Marcel Dekker Inc., New-York (1985). ISBN 0-8247-7291-1