
Techniques d'Analyses Chimiques

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	4
3	Éléments de cinétique chimique	7
3.1	TD N° 4	7
4	Thermodynamique de l'équilibre	11
4.1	TD N° 5	11
4.2	TD N° 6	12
5	Équilibres gaz solution aqueuse	15
5.1	TD N° 7	15
6	Équilibres solide solution aqueuse	17
6.1	TD N° 8	17
6.2	TD N° 9	17
7	Équilibres acide-base	19
7.1	TD N° 10	19
7.2	TD N° 11	19
8	Équilibres électrochimiques	21
8.1	TD N° 12	21
8.2	TD N° 13	22
9	Équilibres d'oxydo-réduction	25
9.1	TD N° 14	25
9.2	TD N° 15	25
10	Équilibres de complexation	29
10.1	TD N° 16	29
	Bibliographie	31

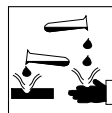
Rappels

1 TD N° 1

1. Quelle quantité de chlorure de sodium pur NaCl, de masse molaire $58,44 \text{ g mol}^{-1}$, doit on peser pour préparer 250 cm^3 d'une solution contenant $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl? Préciser le mode de préparation de cette solution.
2. Quel volume d'une solution étalon $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ de chlorure de sodium est nécessaire pour préparer 200 cm^3 d'une solution diluée de concentration $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$? Préciser le mode de préparation de cette solution.
3. Calculer la masse m de chlorure de potassium nécessaire à la préparation de 250 cm^3 d'une solution étalon A contenant $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Comment préparer, en utilisant la solution A et une solution étalon de nitrate de sodium NaNO_3 de concentration $0,250 \text{ mol L}^{-1}$, des solutions composées contenant à la fois du KCl à la concentration y (où y vaut 4×10^{-2} , 10^{-2} , 4×10^{-3} et $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) et du NaNO_3 à la concentration $0,125 \text{ mol L}^{-1}$? **Donnée** : $M_{\text{KCl}} = 74,55 \text{ g mol}^{-1}$
4. Expliquer comment, en utilisant un récipient jaugé on peut s'affranchir des variations de volume lors de la préparation de solution aqueuses étalon obtenues par dissolution d'un produit solide ou la dilution d'une solution concentrée. Indiquer comment il faut utiliser ce récipient jaugé.
5. On désire préparer, à partir d'une solution d'acide concentrée commerciale, une solution approximativement molaire d'acide chlorhydrique. Cette solution est ensuite dosée par une solution étalon de soude en présence d'un indicateur coloré (phénolphthaléine). L'acide chlorhydrique utilisé est conditionné en flacon de verre. Sur l'étiquette du flacon et dans le catalogue de produits chimiques sont indiqués les renseignements suivants :

Acide Chlorhydrique 37 % min., d. 1.19 R.P.
 Normapur® pour analyse.

HCl
 P.M. : 36.46
 Densité : 1.184 à 1.193
 HCl % 37.0 à 39



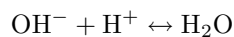
- a)- Quelles précautions doit-on prendre lors de l'utilisation de ce produit ?
- b)- Calculer ⁽¹⁾ les concentrations minimale et maximale de cet acide.

¹(Le poids moléculaire, P.M. est l'ancienne dénomination de la masse molaire qui s'exprime en g mol^{-1} . La densité est définie comme le rapport des masses d'un volume d'une solution et même volume d'eau à 20°C . Grandeur sans unité elle a été remplacée par la masse volumique à 20°C qui s'exprime soit en g cm^{-3} , soit en kg m^{-3} .)

- c)- Quel volume de cette solution doit-on prélever pour préparer un litre de solution d'acide chlorhydrique approximativement molaire ?
- d)- Quelle quantité de cette solution doit-on peser pour préparer un litre de solution d'acide chlorhydrique approximativement molaire ?

On utilise un bécher soigneusement séché avec du papier absorbant pour peser sur une balance installée sous une hotte aspirante 99,2 g de la solution d'acide chlorhydrique concentrée. On verse cet acide dans une fiole jaugée de 1 L à moitié remplie d'eau déionisée. Le bécher utilisé pour le prélèvement de l'acide concentré est soigneusement rincé et les eaux de rinçage transvasées dans la fiole jaugée. Le niveau de liquide de la fiole jaugée est ensuite complété avec de l'eau distillée et la solution préparée soigneusement homogénéisée. On utilise une propipette et une pipette propre pour prélever 25 cm³ de l'acide approximativement molaire préparé. On introduit ce volume d'acide dans une fiole jaugée propre de 250 cm³. Le niveau de liquide de la fiole jaugée est ensuite complété avec de l'eau distillée et la solution préparée est soigneusement homogénéisée.

- e)- Quelle est la concentration approximative de la solution ainsi préparée ?
On dose des prises d'essai de 10 cm³ de cette solution par une solution de soude NaOH 0,102 M. La réaction du dosage s'écrit :



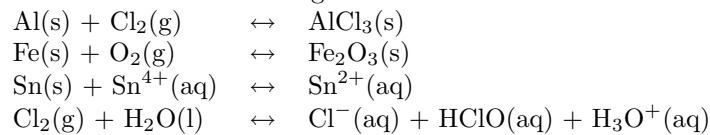
Le volume moyen de soude versé à l'équivalence vaut 10,35 cm³. Quelle est la concentration exacte de la solution d'acide approximativement 1 M et la teneur en % d'HCl de l'acide concentré commercial.

Sémiotique chimique

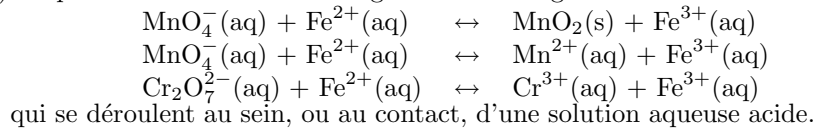
1 TD N° 2

1. Équilibrage de réactions

a)- Équilibrer les réactions hétérogènes :

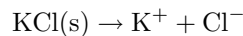


b)- Équilibrer les réactions homogènes ou hétérogènes :



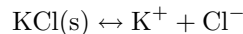
2. Symbolisme

a)- On considère la réaction de dissolution de a moles de chlorure de potassium KCl dans un volume V d'eau pure :



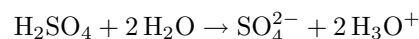
Que nous apprend le symbolisme utilisé pour son écriture ? Quel est le stade final de la réaction ? On suppose que cette dissolution s'effectue sans variation de volume. Que vaudront les concentrations des ions K^+ et Cl^- de la solution obtenue ?

b)- On considère la réaction de saturation d'un volume V d'eau pure par du chlorure de potassium KCl :



Que nous apprend le symbolisme utilisé pour son écriture ? Quel est le stade final de la réaction ?

c)- On considère la réaction de dissociation de l'acide sulfurique dans une phase aqueuse homogène. On suppose, pour l'instant, que la réaction bilan de dissociation de cet acide s'écrit :

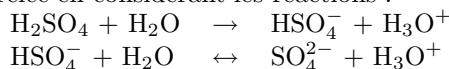


Que nous apprend le symbolisme utilisé pour son écriture ?

On met en présence a moles d'acide sulfurique H_2SO_4 et b moles d'eau. On suppose que l'on est en présence d'un excès d'eau ($b \gg a$). Quel est le stade

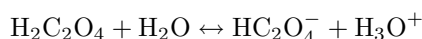
final de la réaction? Quelle est la composition, en nombre de moles, de la solution obtenue?

Reprendre cet exercice en considérant les réactions :



Dans cet exercice on négligera la concentration des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau.

d)- On considère la réaction :



qui se déroule dans une phase aqueuse homogène. Que peut-on déduire du symbolisme utilisé pour son écriture?

Indiquer sous son écriture les nombres de moles finals des différentes espèces en solution 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,
- deux solutions contenant l'une c moles d'ion HC_2O_4^- et l'autre d moles d'ion H_3O^+ ,
- deux solutions contenant l'une a moles d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et b moles d'eau, et l'autre c moles d'ion HC_2O_4^- et d moles d'ion H_3O^+ .

Discuter dans chaque cas du sens de déroulement de la réaction. On négligera la concentration des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau.

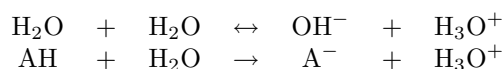
3. Solvation

Écrire la réaction non inversible de dissolution du chlorure de sodium solide NaCl(s) dans de l'eau $\text{H}_2\text{O(l)}$ en excès, qui produit, en absence de saturation de la solution, les ions hydratés chlorure Cl^- , H_2O et sodium Na^+ , $2 \text{H}_2\text{O}$. On utilisera une écriture qui fait intervenir H_2O dans les deux membres de l'équation chimique, puis une écriture plus simple qui ne fait pas intervenir cette molécule. On dissout totalement 0,01 mole de NaCl dans 1 kg d'eau. Indiquer quels sont les nombres de moles d'espèces présentes au début et à la fin de la réaction de dissolution en utilisant les deux écritures précédentes. Utiliser ces résultats pour justifier l'écriture la plus simple.

Donnée : $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \text{ g mol}^{-1}$.

2 TD N° 3

1. On introduit, dans un volume V d'eau pure, a moles d'un acide fort AH qui se dissocie selon :

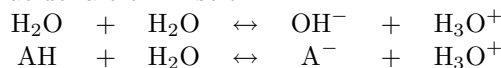


a)- Indiquer, en dessous de chaque réaction, le nombre de moles de chaque espèce à l'état final lorsque toutes les réactions sont achevées.

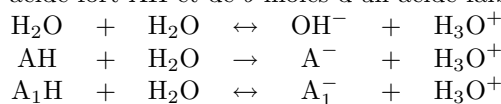
b)- Que valent alors les concentrations des différentes espèces en solution?

2. Même exercice dans le cas de la dissolution dans l'eau pure :

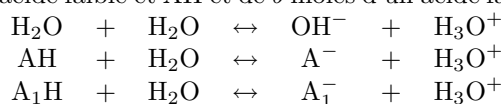
a)- de a moles d'un acide faible AH selon :



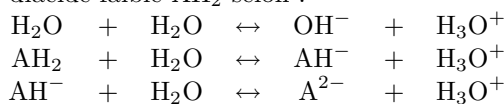
b)- de a moles d'un acide fort AH et de b moles d'un acide faible A_1H selon :



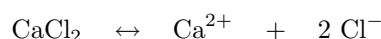
c)- de a moles d'un acide faible et AH et de b moles d'un acide faible A_1H selon :



d)- de a moles d'un diacide faible AH_2 selon :



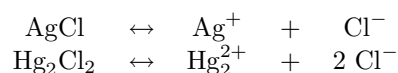
3. On dissout dans un volume V d'eau pure, jusqu'à saturation, du chlorure de calcium CaCl_2 . L'équilibre de dissolution s'écrit :



a)- Indiquer en dessous de chaque réaction le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.

b)- Que valent alors la concentration de chacune des espèces en solution ?

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 :



a)- Indiquer, en dessous de chaque réaction, le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.

b)- Que valent alors la concentration de chacune des espèces au sein de la solution ?

5. On dissout dans un volume V d'eau l'eau pure, jusqu'à saturation, de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'équilibre de dissolution s'écrit :



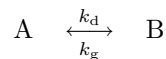
a)- Indiquer, en dessous de chaque réaction, le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.

b)- Que valent alors la concentration de chacune des espèces en solution ?

Éléments de cinétique chimique

1 TD N° 4

1. On considère une réaction chimique du premier ordre constituée d'une étape élémentaire mettant en jeu un seul réactif A qui produit une espèce B :



La réaction, qui se déroule dans une phase homogène, est supposée inversible

- a)- Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- b)- La concentration initiale de l'espèce A vaut A^* , celle de l'espèce B est nulle. On appelle x la quantité d'espèce A qui a réagi au temps t . Etablir l'expression de l'évolution temporelle $x = f(t)$ puis celles de $A(t)$ et $B(t)$.
- c)- Établir l'expression de la constante $K_{\text{éq}}$ d'équilibre.
- d)- Les paramètres cinétiques ont pour valeur $k_d = 49 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_g = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et la concentration initiale vaut $A^* = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Calculer la valeur de la constante d'équilibre et les concentrations $A_{\text{éq}}$ et $B_{\text{éq}}$ des espèces A et B à l'équilibre.
- e)- Déterminer la valeur de t pour laquelle sont atteintes à 0,1% près les concentrations des espèces à l'équilibre.
- f)- La réaction est maintenant étudiée en utilisant un catalyseur qui multiplie par 200 la vitesse de la réaction. On suppose que le mécanisme réactionnel est inchangé. Calculer la valeur de t pour laquelle sont atteintes à 0,1% près les concentrations des espèces à l'équilibre. Qu'a modifié dans ce cas l'utilisation du catalyseur.
- g)- Peut-on considérer la réaction comme cinétiquement réversible après un temps de réaction de 0,6 seconde ?
- h)- La réaction est maintenant supposée non inversible. Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- i)- Etablir l'expression de l'évolution temporelle de $A(t)$.
- j)- Etablir la relation entre le temps de demi réaction $T_{1/2}$ et le paramètre cinétique k_d .
- k)- Le carbone $^{14}_6\text{C}$ se forme par collision entre les neutrons produits par le rayonnement cosmique et l'azote $^{14}_7\text{N}$ présent dans la haute atmosphère selon :



Le carbone ^{14}C s'oxyde en CO_2 et participe au cycle du carbone dans la nature (respiration, nutrition). Les organismes vivants, qui assimilent en permanence du carbone ^{14}C possèdent donc un taux de ^{14}C constant. La mort biologique arrête le processus d'assimilation et la concentration du ^{14}C , qui se désintègre en avec production d'un anti neutrino et d'un rayonnement β^- selon une réaction constituée d'une seule étape élémentaire non inversible :



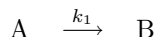
Il est alors possible de déterminer la date de la mort biologique en mesurant le taux de ^{14}C et en le comparant au taux de ^{14}C d'un échantillon de même nature mort récemment. La période du ^{14}C (temps de demi-réaction $T_{1/2}$) est de 5580 ans.

On effectue le dosage du carbone ^{14}C dans un échantillon vivant contenant 1 gramme de carbone. Ce dosage est effectué par détection du rayonnement β^- et l'on constate que l'échantillon vivant produit 12,5 désintégration par minute et par gramme de carbone. En déduire la concentration du ^{14}C dans 1 gramme de carbone. En Egypte, au cours d'une fouille, un archéologue prétend avoir découvert une statue en bois décoré datant de la IV^{ème} dynastie (-2770, -2563 avant J.C.). On effectue une analyse du ^{14}C de la statue et l'on obtient 8,7 désintégration par minute et par gramme de carbone. Les prétentions de l'archéologue sont-elles plausibles.

2. On désire étudier un mécanisme composé de deux réactions du premier ordre simultanées non inversibles.

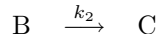


Dans un premier temps on étudie séparément les deux réactions. La première est étudiée avec un nombre de moles initial $n_{\text{A}}(0) = a$ d'espèce A.



a)- Établir la loi d'évolution temporelle du nombre de moles $n_{\text{A}}(t)$ de A.

b)- Même question pour la seconde réaction :



étudiée avec un nombre de moles initial $n_{\text{B}}(0) = a$ de l'espèce B.

c)- On s'intéresse maintenant à l'enchaînement réactionnel :

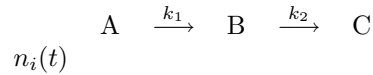


On désire étudier l'évolution du nombre de moles des différentes espèces dans le cas général et dans les cas particuliers où une constante de vitesse est très supérieure à l'autre.

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$n_{\text{A}}(0) = a; \quad n_{\text{B}}(0) = n_{\text{C}}(0) = 0$$

On appelle x le nombre de moles de A et y le nombre de moles de B qui ont réagi au temps t . Exprimer ci dessous les valeurs des nombres de moles au temps t .



- d)- que vaut la somme $n(t) = n_A(t) + n_B(t) + n_C(t)$?
- e)- Exprimer les vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ des étapes du mécanisme réactionnel en fonction des paramètres cinétiques et des nombres de moles $n_A(t)$ et $n_B(t)$.
- f)- Quelle est la loi d'évolution temporelle du nombre de moles $n_A(t)$ de A ?
- g)- Montrer que la variation du nombre de moles $dn_B(t)/dt$ de B par unité de temps s'écrit :

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

Une solution de l'équation différentielle précédente est de la forme :

$$n_B(t) = m(t) \exp(k_2 t)$$

- h)- Établir l'expression de $m(t)$.
- i)- Montrer que l'évolution temporelle $n_B(t) = f(t)$ du nombre de moles de B a pour expression :

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

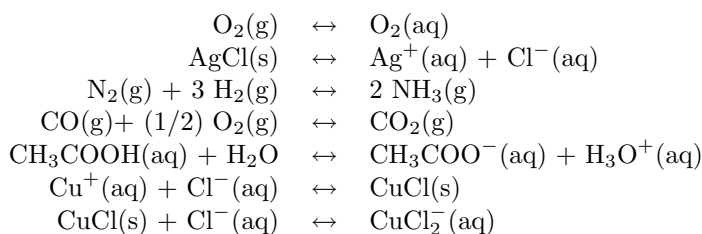
- j)- L'expression précédente permet de décrire les désintégrations successives d'éléments au sein d'une filiation radioactive. Il est fréquent, dans une filiation nucléaire, que les périodes de deux désintégrations successives soient très différentes. Que devient l'expression de $n_B(t)$ lorsque $k_1 \gg k_2$?
- k)- Comment évolue au cours du temps le rapport $n_A(t)/n_B(t)$ du nombre de moles des espèces A et B ? Que peut on en conclure ?
- l)- On s'intéresse maintenant au cas où $k_1 \ll k_2$. Que devient l'expression de $n_B(t)$?
- n)- Comment évolue alors au cours du temps le rapport $n_A(t)/n_B(t)$ du nombre de moles des espèces A et B. Que peut on en conclure ?

Thermodynamique de l'équilibre

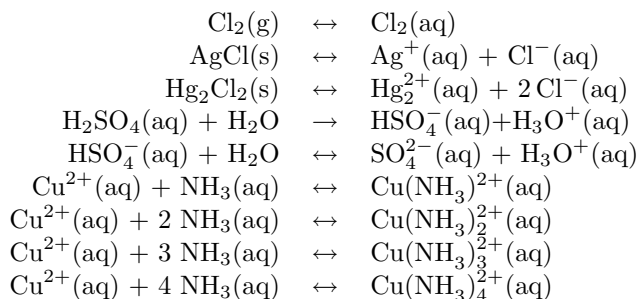
Les données thermodynamiques du Tab. 4.1, p. 14 sont communes aux différents exercices de ce chapitre.

1 TD N° 5

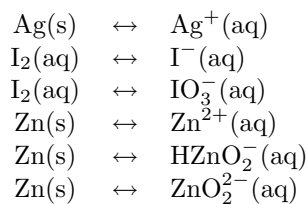
- Exprimer les constantes des équilibres ci-dessous en fonction des activités des différentes espèces puis, selon le cas, en fonction de la concentration ou la pression partielle adimensionnelle de chaque espèce. On considérera que les solutions sont diluées et que le comportement des gaz est idéal.



- On considère les réactions suivantes :



- De quel type de réaction s'agit-il ? Exprimer la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ de chacune de ces réactions en fonction des énergies potentielles standard μ_i° et des activités a_i des différentes espèces mises en jeu.
 - En déduire les valeurs des constantes d'équilibre de ces réactions à 25°C ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- Bilan thermodynamique d'une réaction électrochimique** On considère les réactions électrochimiques suivantes, dont la formulation est incomplète :



et qui se déroulent à la surface d'électrodes plongées dans des solutions aqueuses.

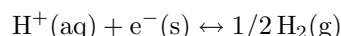
- a)- Équilibrer ces réactions.
- b)- Exprimer la variation d'énergie potentielle électrochimique $\Delta\tilde{\mu}$ de chacune de ces réactions en fonction des énergies potentielles chimiques μ_i des espèces participant à la réaction électrochimique et du potentiel thermodynamique $E_{\text{th,O/R}}$ du couple redox correspondant.
- c)- Établir la relation entre le potentiel thermodynamique standard $E_{\text{O/R}}^\circ$ du couple redox et les énergies potentielles standard μ_i° des différentes espèces participant à la réaction. Rappeler la convention de signe concernant cette expression et l'origine de l'échelle des potentiels thermodynamiques des couples redox.
- d)- Calculer, à 25°C, les valeurs des potentiels thermodynamiques standard $E_{\text{O/R}}^\circ$ des différents couples redox.

Données : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$;
 $T = 298,15 \text{ K}$.

4. Les potentiels thermodynamiques standard des couples Cu^+/Cu et Cu^{2+}/Cu valent respectivement 0,520 et 0,337 V/ENH.
 - a)- Calculer les énergies potentielles chimiques standard $\mu_{\text{Cu}^+}^\circ$ et $\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ$ des ions Cu^+ et Cu^{2+} .
 - b)- Calculer de deux manières différentes la valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$ du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).

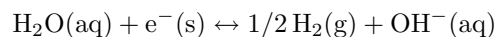
2 TD N° 6

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)- Établir l'expression du potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2
- b)- La valeur $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$ est conventionnellement choisie égale à zéro à toute température. Que peut-on en déduire quant à la valeur de l'énergie potentielle standard $\mu_{\text{H}^+(\text{aq})}^\circ$ de l'ion H^+ ?
- c)- L'équilibre électrochimique bilan de production du dihydrogène à la surface d'une électrode peut aussi s'écrire :



Montrer que la valeur du potentiel thermodynamique standard de ce couple, mesurée par rapport à l'ENH s'exprime selon :

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

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

- d)- Établir l'expression de K_e en fonction des énergies potentielles chimiques standard des espèces $H^+(aq)$, $OH^-(aq)$ et $H_2O(aq)$. En déduire la valeur de E_{H_2/H_2O}^o . Rappeler les conventions qui concernent l'équilibrage des couples redox qui font intervenir les espèces provenant de la dissociation de l'eau.
2. Établir les expressions des potentiels thermodynamiques des couples redox suivants :
- $Ag^+(aq)/Ag(s)$, $SO_4^{2-}(aq)/Ag_2SO_4(s)/Ag(s)$, $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$, $MnO_2(s)/MnOOH(s)$.
- On considérera que les composés solides MnO_2 et $MnOOH$ forment une solution solide idéale et l'on nommera x la fraction molaire de l'espèce $MnOOH$.
3. On désire mesurer la tension du couple $Ag^+(aq)/Ag(s)$ en plongeant une électrode métallique dans une solution aqueuse de nitrate d'argent qui contient l'ion Ag^+ à la concentration adimensionnelle x .
- a)- Quelle est la nature de l'électrode utilisée ?
- b)- Établir l'expression du potentiel thermodynamique du couple $Ag^+(aq)/Ag(s)$.
- c)- Établir l'expression du potentiel thermodynamique standard $E_{Ag^+/Ag}^o$ en fonction des énergies potentielles standard des espèces Ag^+ et Ag .
- d)- La solution aqueuse dans laquelle est plongée l'électrode étant désoxygénée sa tension est une tension d'équilibre. Sa valeur, égale à celle du potentiel thermodynamique du couple $Ag^+(aq)/Ag(s)$, a été mesurée à $25^\circ C$ pour différentes valeurs de la concentration adimensionnelle x .

x	10^{-4}	3×10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}
$E_{Ag^+/Ag}(V/ENH)$	0,563	0,592	0,623	0,651	0,682

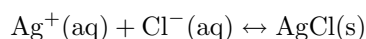
En déduire la valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{Ag^+/Ag}^o$.

- e)- Calculer la valeur de l'énergie potentielle standard $\mu_{Ag^+}^o$ de l'espèce $Ag^+(aq)$.
- f)- On plonge une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent solide dans une solution diluée de chlorure de potassium qui contient l'ion Cl^- à la concentration y . La solution étant désoxygénée on admet que la tension de l'électrode d'argent est une tension d'équilibre égale au potentiel thermodynamique du couple $AgCl/Ag$. On a mesuré à $25^\circ C$ cette tension pour différentes valeurs de la concentration adimensionnelle y de l'ion Cl^- .

y	10^{-4}	3×10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}
$E_{AgCl/Ag}(V/ENH)$	0,460	0,432	0,401	0,372	0,341

Utiliser ce résultat pour déterminer la valeur de l'énergie potentielle standard du couple $AgCl/Ag$.

- g)- Utiliser les résultats des questions précédentes pour déterminer à $25^\circ C$ la valeur de la constante de l'équilibre :



Données : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$;

TAB. 4.1 – Énergies potentielles chimiques standard $\mu^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$ de quelques composés à 25°C d'après [4, 5].

composé	μ°	composé	μ°	composé	μ°
Ag(OH)(s)	-91,97	Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ (aq)	-30,50	I ₂ (aq)	16,43
Ag ⁺ (aq)	77,09	Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ (aq)	-73,20	I ₃ ⁻ (aq)	-51,51
Ag ₂ O(s)	-10,60	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (aq)	-111,15	IO ₃ ⁻ (aq)	-134,93
AgCl(s)	-109,63	H ₂ SO ₄ (aq)	-744,60	OH ⁻ (aq)	-157,30
Al(OH) ₃ (s)	-2320,46	HClO(aq)	-79,06	NH ₃ (aq)	-26,30
Al ³⁺ (aq)	-481,16	H ₂ O, H ₃ O ⁺	-237,18	SO ₄ ²⁻ (aq)	-742,00
Cl ⁻ (aq)	-131,11	Hg ₂ ²⁺ (aq)	153,07	Zn(OH) ₂ (s)	-559,00
Cl ₂ (aq)	6,90	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-210,40	Zn ²⁺ (aq)	-147,21
ClO ⁻ (aq)	-37,24	HSO ₄ ⁻ (aq)	-752,87	ZnO ₂ ²⁻ (aq)	-389,24
Cu ²⁺ (aq)	64,98	HZnO ₂ ⁻ (aq)	-464,01		
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ (aq)	15,60	I ⁻ (aq)	-51,67		

Équilibres gaz | solution aqueuse

1 TD N° 7

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

1. Influence de la pression sur la dissolution d'un gaz

La solubilité s du dioxygène à la pression de 1,013 bar, exprimée en gramme de gaz dissous par kilogramme d'eau, vaut $0,0393 \text{ g kg}^{-1}$ à 25°C .

- Écrire l'équilibre de dissolution du dioxygène dans l'eau.
- Exprimer la constante K de cet équilibre en fonction de la concentration du dioxygène dissous et de la pression partielle de O_2 au contact de la solution en supposant le gaz parfait et la solution idéale. Calculer la valeur de K à 25°C sachant que la masse volumique de l'eau vaut $\rho = 0,9971 \text{ kg L}^{-1}$ à cette température.
- Calculer la concentration en dioxygène dissous dans de l'eau à 25°C au dessus de laquelle on maintient du dioxygène pur à la pression de 2 bar. Exprimez cette concentration en cm^3 de O_2 par litre d'eau ($\text{cm}^3 \text{ L}^{-1}$) pour une pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et une température $T = 298,15 \text{ K}$, conditions pour lesquelles le volume occupé par une mole de dioxygène gazeux vaut $V_{\text{m},\text{O}_2} = 0,024790 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- Calculer la concentration en dioxygène dissous dans de l'eau à 25°C en contact avec de l'air, à la pression de 1 bar, contenant 20,95 % en volume de dioxygène. Exprimez cette concentration en $\text{cm}^3 \text{ L}^{-1}$. **Donnée :** $M_{\text{O}_2} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$.

2. Évolution de la constante de solubilité de quelques gaz avec la température

La solubilité de quelques gaz dans l'eau, exprimée en gramme de gaz par kilogramme d'eau, sous une pression de 1,013 bar (760 mm Hg), somme des pressions partielles du gaz et de la vapeur d'eau, est donnée dans le tableau suivant.

Gaz	0°C	20°C	25°C	40°C	60°C	80°C
N ₂	0,0294	0,0190	0,0175	0,0139	0,0105	0,0066
O ₂	0,0694	0,0434	0,0393	0,0308	0,0227	0,0138
H ₂	0,00192	0,00160	0,00154	0,00138	0,00118	0,00079

- Que peut-on en déduire quant à l'action de la température sur la solubilité des gaz dans l'eau ?
- Exprimer leur solubilité dans l'eau, aux différentes températures, en cm^3 de gaz par litre d'eau, pour une pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et une température $T = 298,15 \text{ K}$, conditions pour lesquelles le volume occupé par une mole de dioxygène gazeux vaut $0,024790 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. La masse volumique de l'eau est donnée ci-dessous en fonction de la température.

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	25	40	60	80
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{g cm}^{-3})$	0,9999	0,9983	0,9971	0,9923	0,9834	0,9719

- c)- Écrire l'équilibre de dissolution d'un gaz diatomique dans l'eau.
- d)- Exprimer la constante de l'équilibre de dissolution de ce gaz en fonction de la concentration du gaz dissous et de sa pression partielle au dessus de la solution en supposant le gaz parfait et la solution idéale.
- e)- Calculer les valeurs des constantes d'équilibre de dissolution des gaz du tableau ci-dessus, dans l'eau, aux différentes températures. La pression de vapeur saturante de l'eau exprimée en mm Hg à ces températures est donnée dans le tableau suivant.

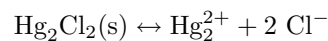
$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	25	40	60	80
$P_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{mm Hg})$	4,58	17,59	23,81	55,38	149,40	355,07

- **Données :** $M_{\text{N}_2} = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{O}_2} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{H}_2} = 2,02 \text{ g mol}^{-1}$.

Équilibres solide | solution aqueuse

1 TD N° 8

1. Calculer à 25°C les solubilités du chlorure d'argent AgCl, du bromure d'argent AgBr, de l'iodure d'argent AgI et du sulfure d'argent Ag₂S dans l'eau. On assimilera les activités a_i aux concentrations adimensionnelles $\{c_i\}$ des différentes espèces dissoutes. **Données** : $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$; $K_s(\text{AgBr}) = 10^{-12,30}$; $K_s(\text{AgI}) = 10^{-16,08}$; $K_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 10^{-49,20}$ à 25°C.
2. On dissout simultanément à 25°C du chlorure mercureux Hg₂Cl₂ et du chlorure d'argent AgCl dans l'eau jusqu'à saturation. Que valent, à l'équilibre, les concentrations des différentes espèces en solution sachant que le chlorure mercureux se dissout en solution aqueuse selon :



Données : $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 10^{-17,88}$; $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$ à 25°C.

3. On introduit l'ion Ag⁺ dans une solution qui contient les ions I⁻, Br⁻ et Cl⁻ aux concentrations respectives 10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻² mol L⁻¹. dans quel ordre précipiteront les composés AgI, AgBr et AgCl ? pour quelles concentrations de l'ion Ag⁺ ? Que vaudront dans chaque cas les concentrations des ions I⁻, Br⁻ et Cl⁻ ? **Données** : $K_s(\text{AgI}) = 10^{-16,08}$, $K_s(\text{AgBr}) = 10^{-12,31}$, $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$ à 25°C.

2 TD N° 9

(Dans ces exercices les solutions sont supposées idéales.)

1. Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag₂CrO₄ vaut $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-11,95}$ à 25°C. Calculer, à cette température, la solubilité du chromate d'argent :
 - a)- dans de l'eau pure,
 - b)- dans une solution aqueuse de nitrate d'argent qui contient l'ion Ag⁺ à la concentration 10⁻³ M,
 - b)- enfin, dans une solution aqueuse de chromate d'argent qui contient l'ion CrO₄²⁻ à la concentration 10⁻³ M.
2. La solubilité du diiode I₂(s) dans l'eau vaut 0,3 g L⁻¹ à 25°C.
 - a)- Calculer à cette température la concentration, exprimée en mol L⁻¹, de saturation de la solution par le diiode.

- b)- Le diiode $I_2(aq)$ réagit avec l'ion iodure $I^- (aq)$ pour donner l'ion complexe $I_3^- (aq)$. La constante de l'équilibre de complexation vaut $7,07 \times 10^2$ à $25^\circ C$. Écrire la réaction de complexation du diiode avec l'ion iodure.
- c)- Exprimer la solubilité du diiode dans une solution qui contient une concentration initiale en ion iodure I^- égale à $a / (\text{mol L}^{-1})$.
- d)- Quelle est la solubilité du diiode dans une solution $0,1 \text{ M}$ d'ion I^- à $25^\circ C$?
- e)- On désire préparer une solution $0,1 \text{ M}$ de diiode. Cela est-il possible en dissolvant I_2 dans l'eau ? Quelle sera la concentration minimale d'iodure de potassium KI à ajouter à $25^\circ C$ à la solution pour rendre possible cette préparation ? Expliquer comment procéder. **Donnée :** $M_{I_2} = 253,81 \text{ g mol}^{-1}$.

Équilibres acide-base

1 TD N° 10

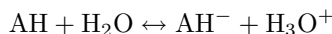
(Dans ces exercices les solutions sont supposées idéales.)

1. Le logarithme décimal de l'inverse de la constante K_e d'ionisation de l'eau varie avec la température T/K selon :

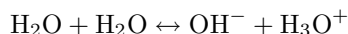
$$\text{p}K_e = -\lg K_e = 4787,3/T + 7,132 \lg T + 0,010365 T - 22,801$$

Calculer les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- de l'eau pure à 10, 25 et 80°C. On rappelle les transformations : $T/K = 273,15 + \theta/^\circ\text{C}$ et $\text{p}K = -\lg K$.

2. On prépare 200 cm³ d'une solution aqueuse contenant 1,2812 g d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{p}K = 4,91$) de masse moléculaire 122,12 g mol⁻¹. L'acide benzoïque se dissocie selon :



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



- a)- Calculer la valeur du pH de cette solution avec une incertitude inférieure à 2 %. On utilisera la méthode de résolution numérique.
 - b)- On prépare 500 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0,1223 g d'acide benzoïque. Calculer la valeur du pH de cette solution avec la même incertitude que précédemment.
 - c)- On dilue 1 cm³ de la solution précédente par ajout d'eau. Le volume final est de 2 L (dilution à 2 L). Calculer le pH de la nouvelle solution avec une incertitude inférieure à 1 %.
3. On mélange 200 cm³ d'une solution aqueuse d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{p}K_1 = 4,91$) de concentration $c_{\text{A}_1\text{H},\text{init}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ avec 50 cm³ d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque (anciennement appelé formique) HCOOH ($\text{p}K_2 = 3,75$) de concentration $c_{\text{A}_2\text{H},\text{init}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Calculer le pH de la solution obtenue avec une incertitude inférieure à 2 % en supposant les volumes additifs. On utilisera la méthode de résolution numérique.

2 TD N° 11

1. Les valeurs des pK des acides monochloro-éthanoïque ClCH_2COOH , éthanoïque CH_3COOH et ammonium NH_4^+ valent respectivement 2,85, 4,75 et 9,24. Indiquer sur une échelle de pH graduée de 0 à 14 les zones de prédominance relative

des espèces $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$. On utilisera un rapport de concentration égal à 10 pour définir les zones de prédominance relative des différentes espèces.

2. On mélange 10 cm^3 d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 $0,100\text{ M}$ avec 10 cm^3 d'une solution d'acide acétique CH_3COOH $0,100\text{ M}$ et 80 cm^3 d'eau. On ajoute progressivement une solution de soude $0,100\text{ M}$ et l'on utilise un pHmètre pour suivre l'évolution du pH de la solution. La solution est agitée et supposée homogène. Les valeurs des pK des acides H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et CH_3COOH valent respectivement 2,12, 7,2, 12,37 et 4,75. On suppose dans tout l'exercice que les volumes sont additifs.
 - a)- Quelle est la valeur approchée du pH initial de la solution ? On utilisera la méthode de calcul de la valeur approchée d'un pH.
 - b)- Quelles sont les espèces des différents couples acide-base dont la concentration relative est prédominante à ce pH ?
 - c)- Même question lorsque le pH vaut 3,6 puis 13,5.
 - d)- Dans quel ordre se produisent les neutralisations des différents acides ?
 - e)- Quels sont les volumes de soude théoriquement nécessaires pour neutraliser les acides H_3PO_4 , H_2PO_4^- et CH_3COOH ?
3. Calculer la valeur approchée du pH d'une solution d'acide éthanóique (pK = 4,75) 10^{-2} M , puis 10^{-5} M , et enfin $3,1623 \times 10^{-7}\text{ M}$. On utilisera la méthode de calcul de la valeur approchée d'un pH.

Équilibres électrochimiques

1 TD N° 12

Dans ces exercices on négligera les tensions de jonction lorsque des jonctions liquide | liquide existent. Les coefficients d'activité des espèces ioniques seront calculés en utilisant la relation de Davies écrite à 25°C :

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

où I la force ionique de la solution s'exprime en mol L⁻¹ et a pour expression :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \quad (8.1)$$

où k est le nombre d'espèces ioniques présentes dans la solution.

1. Tensions d'équilibre d'électrodes.

a)- Électrode redox

Calculer la valeur théorique de la tension d'équilibre, à 25°C, d'une électrode de platine dans une solution désoxygénée contenant les ions Fe²⁺ et Fe³⁺, chacun à la concentration de 10⁻³ mol L⁻¹. Cette solution a été préparée à partir d'eau, de perchlorate de fer(II) Fe(ClO₄)₂ et de perchlorate de fer(III) Fe(ClO₄)₃.

b)- Électrode métallique de première espèce

Calculer la valeur théorique de la tension d'équilibre, à 25°C, d'une électrode d'argent plongée dans 500 cm³ d'une solution aqueuse désoxygénée qui contient 5 × 10⁻³ mole de nitrate d'argent AgNO₃.

c)- Électrode métallique de deuxième espèce

Calculer la valeur théorique de la tension d'équilibre, à 25°C, d'une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent AgCl et plongeant dans une solution désoxygénée de KCl 0,2 M.

d)- Électrode à gaz

Calculer la valeur théorique de la tension d'équilibre, à 25°C, d'une électrode de platine dans une solution de KCl 0,2 M à pH = 5,5 en contact avec l'atmosphère (la solubilité du dioxygène dans cette solution vaut 6,363 mg L⁻¹ à cette température).

- **Données :** $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,771 \text{ V/ENH}$;

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} = 77\,088 \text{ J mol}^{-1}; \mu_{\text{AgCl}}^{\circ} = -109\,630 \text{ J mol}^{-1}; \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} = -131\,056 \text{ J mol}^{-1};$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V/ENH}; M_{\text{O}_2} = 32,0 \text{ g mol}^{-1};$$

2. Mesure d'un potentiel thermodynamique standard

Un expérimentateur introduit une électrode d'argent et une électrode de référence ECS, munie d'une allonge contenant une solution de KNO_3 , dans une solution désaérée de nitrate d'argent AgNO_3 à 25°C .

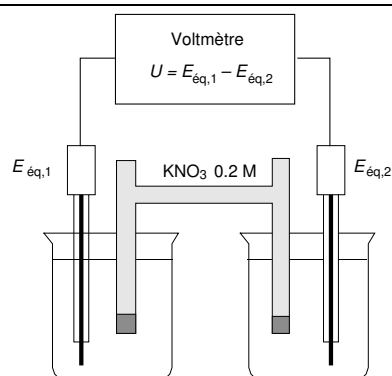
- Établir l'expression de la différence de potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence en fonction de la concentration et du coefficient d'activité de l'ion Ag^+ .
- Montrer que le graphe de $E_{\text{éq}}$ vs. $-\lg\{a_{\text{Ag}^+}\}$ permet de mesurer la pente p de l'électrode et le potentiel thermodynamique standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ du couple Ag^+/Ag .
- Utiliser les valeurs du tableau suivant pour déterminer la pente p de l'électrode et le potentiel thermodynamique standard $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ du couple Ag^+/Ag à 25°C .

Donnée : $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V/ENH}$.

$c_{\text{Ag}^+}/\text{mol L}^{-1}$	E/(V/ECS)	$c_{\text{Ag}^+}/\text{mol L}^{-1}$	E/(V/ECS)
10^{-2}	0,435	4×10^{-4}	0,355
4×10^{-3}	0,413	10^{-4}	0,319
10^{-3}	0,378	4×10^{-5}	0,296

2 TD N° 13

- On mesure à 25°C la tension d'équilibre $E_{\text{éq}}$ d'une électrode d'argent dans une solution désoxygénée de nitrate d'argent AgNO_3 10^{-2} M par rapport à une électrode de référence au sulfate de mercure(I) contenant une solution saturée en sulfate de potassium (ESS).
 - Quel couple redox est à l'origine de la tension d'équilibre $E_{\text{éq}}$ de l'électrode d'argent ?
 - Établir l'expression de $E_{\text{éq}}$ en fonction de l'activité de l'ion Ag^+ .
 - Déduire la valeur du potentiel thermodynamique standard du couple Ag^+/Ag de la valeur mesurée $E_{\text{éq}} = 0,021 \text{ V/ESS}$.
 - On utilise une cellule électrochimique composée de deux compartiments séparés par un pont salin contenant du nitrate de potassium KNO_3 0,2 M. Dans le premier, une électrode d'argent est en équilibre avec une solution de nitrate d'argent AgNO_3 10^{-2} M. Dans le second, une électrode d'argent, recouverte d'AgCl, est en équilibre avec une solution de chlorure de potassium KCl 10^{-2} M. Quels couples redox sont à l'origine des tensions d'équilibre $E_{\text{éq},1}$ et $E_{\text{éq},2}$ des électrodes ?



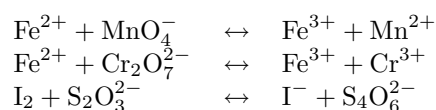
- e)- Établir l'expression de $E_{\text{eq},2}$ en fonction de l'activité de l'ion Cl^- .
- f)- On mesure la différence de potentiel $U = E_{\text{eq},2} - E_{\text{eq},1}$ entre les deux électrodes, qui vaut $-0,335 \text{ V}$. En déduire la valeur $K_s(\text{AgCl})$ du produit de solubilité du chlorure d'argent en négligeant les ddp de jonction introduites par le pont salin.
- g)- Cette mesure est effectuée avec une incertitude de 1 mV . Avec quelle incertitude détermine-t-on la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent ?
- h)- Calculer la valeur du potentiel thermodynamique standard $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ$ du couple AgCl/Ag .

Données : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$;
 0°C correspond à $273,15 \text{ K}$; $E_{\text{ESS}} = 0,658 \text{ V/ENH}$.

Équilibres d'oxydo-réduction

1 TD N° 14

1. Équilibrer les réactions suivantes d'oxydo-réduction en solution et calculer leurs constantes d'équilibre à 25°C :



Que peut-on déduire des valeurs calculées ?

Données : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,771 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,507 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0,621 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ = 0,080 \text{ V/ENH}$;
 $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ = 1,360 \text{ V/ENH}$.

2. Dans cet exercice les coefficients d'activité des espèces ioniques seront calculés calculée en utilisant la relation de Davies écrite à 25° (cf. TD. N° 15 et 16)

On introduit une électrode d'argent dans une solution désoxygénée contenant $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'acide perchlorique HClO_4 totalement dissocié, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'ion Ag^+ , $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'ion Fe^{2+} et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'ion Fe^{3+} provenant respectivement de la dissociation totale de perchlorate d'argent AgClO_4 , de perchlorate de fer (II) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ et de perchlorate de fer (III) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

- Calculer les valeurs des potentiels thermodynamiques des couples Ag^+/Ag et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en tenant compte des coefficients d'activité ionique.
- Quelle réaction peut se produire spontanément ?
- Mêmes questions lorsque les concentrations initiales des différentes espèces Ag^+ , Fe^{2+} et Fe^{3+} valent respectivement 10^{-2} , 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Conclusion ?

Données : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,771 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,800 \text{ V/ENH}$.

2 TD N° 15

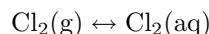
1. Dans cet exercice les solutions sont supposées idéales et les gaz parfaits

Les propriétés aseptiques, fongicides, stérilisantes des solutions d'hypochlorite de sodium, ainsi que leur pouvoir oxydant, font qu'elles sont utilisées quotidiennement dans de nombreux domaines comme la santé, l'hygiène ou le traitement des eaux. Les solutions d'hypochlorite de sodium proviennent de la dissolution

du dichlore Cl_2 dans des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH .

Dans un premier temps, on se propose de calculer, à 25°C , la solubilité du dichlore dans l'eau pure et la valeur du pH de la solution aqueuse obtenue.

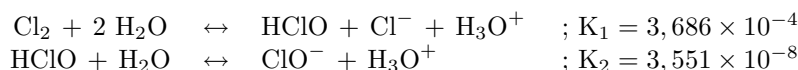
a)- Le dichlore gazeux se dissout dans l'eau selon :



La constante de cet équilibre vaut $K = 5,478 \times 10^{-2}$ à 25°C . En déduire la valeur de l'énergie potentielle chimique standard du dichlore aqueux $\mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^\circ$ à cette température.

b)- Que vaut la concentration c_{Cl_2} du dichlore dissous dans l'eau pure en équilibre avec du dichlore gazeux $\text{Cl}_2(\text{g})$ à la pression partielle $P_{\text{Cl}_2} = 0,96$ bar? On admettra que le comportement du dichlore gazeux et du dichlore dissous est idéal.

c)- Le dichlore dissous réagit avec l'eau selon :



Les valeurs des constantes d'équilibre sont données à 25°C . On appelle s la solubilité totale du dichlore, x la concentration de l'acide hypochloreux HClO provenant de la première réaction et y la concentration de l'ion ClO^- formé par dissociation de l'acide hypochloreux. Indiquer au-dessous des réactions les concentrations des différentes espèces en solution lorsque l'eau et le dichlore gazeux sont en équilibre.

d)- Établir, dans le cas de l'acide hypochloreux HClO , la relation qui lie le pH, le pK et les concentrations adimensionnelles des espèces ClO^- et HClO . Indiquer sur axe gradué en unité pH la zone dans laquelle l'espèce HClO est au moins 100 fois plus concentrée que l'espèce ClO^- .

e)- La dissolution du dichlore gazeux dans l'eau pure s'accompagne d'une diminution de la valeur initiale du pH de l'eau. Que peut-on en conclure pour la dissociation de l'acide hypochloreux HClO formé? Que peut-on en déduire pour le calcul de la valeur approchée du pH de l'eau en équilibre avec le dichlore gazeux à la pression partielle P_{Cl_2} ?

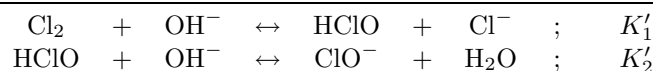
f)- Exprimer le pH de cette solution, appelée eau de chlore, en fonction de la pression du dichlore et calculer la valeur approchée du pH dans le cas où $P_{\text{Cl}_2} = 0,96$ bar.

g)- Que vaut dans ces conditions la solubilité totale s du dichlore?

h)- La dissolution du dichlore gazeux dans l'eau pure est une réaction d'oxydo-réduction qui met en jeu les couples $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$. Quel est le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les espèces de chacun de ces couples? Établir l'expression du potentiel thermodynamique de chacun des deux couples.

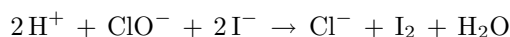
i)- En déduire la relation qui lie les constantes d'équilibre K et K_1 aux potentiels thermodynamiques standard $E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ$ et $E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-}^\circ$.

j)- L'eau de javel est une solution d'hypochlorite et de chlorure de sodium produite en dissolvant du dichlore gazeux dans une solution de soude. Les réactions de dissolution du dichlore dissous et de neutralisation de l'acide hypochloreux formé s'écrivent :

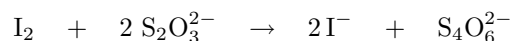


Les concentrations initiales (avant réaction) des espèces $\text{Cl}_2(\text{aq})$ et OH^- sont respectivement égales à s et b . Indiquer au-dessous de chaque réaction quelles sont les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. On se placera dans le cas où $b > s$. On appellera z la concentration de l'acide hypochloreux HClO formé par dissolution et réaction de Cl_2 et v la concentration de l'ion ClO^- formée par dissociation de l'acide hypochloreux.

- k)- Exprimer la constante d'équilibre K'_1 en fonction de K_1 , puis la constante K'_2 en fonction de K_2 . Calculer les valeurs de K'_1 et de K'_2 à 25°C . On utilisera la valeur $K_e = 10^{-14}$. Que peut-on en déduire pour les réactions de dissolution du dichlore et de dissociation de l'acide hypochloreux formé ?
- l)- Exprimer les concentrations des différentes espèces en solution, à l'état d'équilibre, en fonction de s , b , K , K'_1 , K'_2 et du pH.
- m)- L'eau de javel commercialisée en bidon a un pH égal à 11 et sa concentration en ion hypochlorite vaut $0,156 \text{ mol L}^{-1}$. Montrer que dans ces conditions $c_{\text{ClO}^-} \approx c_{\text{Cl}^-}$.
- n)- Calculer la pression partielle du dichlore dans l'air qui surmonte l'eau de javel dans le bidon.
- o)- Anciennement la concentration de l'eau de javel était définie par son degré chlorimétrique ($^\circ\text{chl}$) τ . Ce nombre sans dimension représentait le volume de dichlore, exprimé en litre, à une température de 0°C sous une pression de 1 bar, utilisé pour la préparation d'un litre d'eau de javel. À cette pression et à cette température le volume molaire du dichlore considéré comme un gaz idéal vaut $V_M = 22,711 \text{ L mol}^{-1}$. Établir la relation qui lie la solubilité du dichlore dissous, somme des concentrations des espèces $\text{Cl}_2(\text{aq})$, HClO et ClO^- , au degré chlorimétrique τ .
- p)- La teneur actuelle de l'eau de javel en chlore est définie par le pourcentage de chlore actif. Ce nombre p exprimé en pourcentage est sans dimension est le rapport de la masse en grammes de dichlore dissous dans une masse de 100 g d'eau de javel. Un volume V d'eau de javel de masse 1 kg contient donc une masse de dichlore égale à $1000 \times p$ grammes. Établir la relation qui lie la solubilité du dichlore au pourcentage de chlore actif p dans l'eau de javel. On appellera ρ la masse volumique exprimée indifféremment en kg L^{-1} ou en g cm^{-3} et M_{Cl_2} la masse molaire du dichlore exprimée en g mol^{-1} .
- q)- Quelle relation lie le pourcentage p de chlore actif d'une eau de javel à son degré chlorimétrique τ ?
- r)- Les concentrations des solutions commerciales ont été modifiées en 2002 dans le but de préserver la sécurité des utilisateurs. Les doses recharges d'eau de javel concentrée sont passées de 48°Chl à $9,6\%$ de chlore actif. Que valait l'ancienne solubilité du dichlore dissous exprimée en mol L^{-1} des doses recharges d'eau de javel concentrées ?
- s)- Calculer la concentration actuelle en dichlore dissous des doses recharges d'eau de javel concentrée sachant que la masse volumique de l'eau de javel à $9,6\%$ de chlore actif vaut $1,162 \text{ g cm}^{-3}$ et que la masse molaire du dichlore est égale à $M_{\text{Cl}_2} = 70,90 \text{ g mol}^{-1}$.
- t)- Le dosage des hypochlorites ou de l'acide hypochloreux s'effectue par un dosage indirect. On introduit de l'iodure de potassium dans la solution d'hypochlorite, l'ion iodure étant oxydé par l'ion hypochlorite selon :



le diiode formé est ensuite dosé par une solution étalon de thiosulfate de sodium selon :

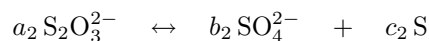


Quelle devra être la concentration approchée de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage d'une eau de javel de concentration $1,573 \text{ mol L}^{-1}$ et que l'on dilue 100 fois avant dosage? La prise d'essai d'eau de javel diluée est de 20 cm^3 et on souhaite que le volume équivalent de solution de thiosulfate versé au cours du dosage soit voisin de 20 cm^3 .

- u)- Le dosage des hypochlorites ou de l'acide hypochloreux doit s'effectuer en milieu faiblement acide pour éviter la dismutation du diiode forme d'ions iodate et iodure :



qui se produit lorsque le pH de la solution est supérieur à 7, et celle des ions thiosulfate en ion sulfate et soufre solide :



qui se produit lorsque le pH de la solution est acide et inférieur à 2. Équilibrer ces réactions de dismutation en utilisant les nombres d'oxydation des espèces réagissant.

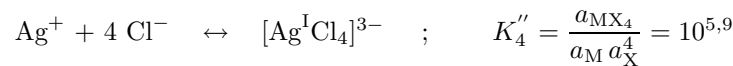
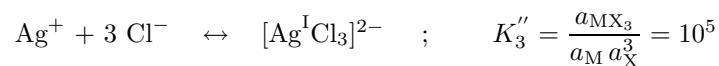
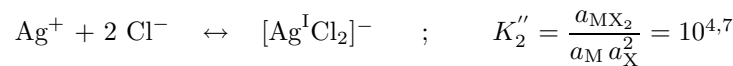
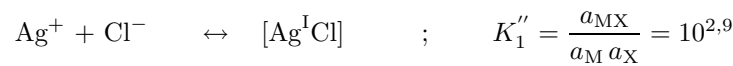
Données : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Équilibres de complexation

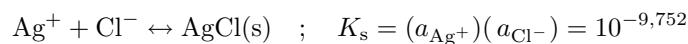
1 TD N° 16

Dans ces exercices les solutions sont supposées idéales.

1. L'ion Ag^+ donne en solution aqueuse, avec le ligand Cl^- , quatre espèces complexes symbolisés par MX , MX_2 , MX_3 et MX_4 . Les bilans réactionnels de formation de ces complexes s'écrivent :

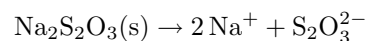


où K_1'' , K_2'' , K_3'' et K_4'' sont les pseudo-constantes globales de stabilité des différents complexes. On se propose de récupérer les ions Ag^+ contenus dans une solution aqueuse en précipitant du chlorure d'argent, selon :

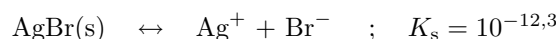


Pour cela, on désire déterminer la valeur à laquelle doit être portée la concentration de l'ion chlorure de la solution pour que la solubilité du chlorure d'argent soit minimale.

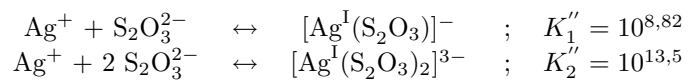
- Exprimer la solubilité s du chlorure d'argent en fonction des concentrations des ions complexes, puis en fonction de la concentration de l'ion Cl^- .
 - Tracer le diagramme de solubilité du chlorure d'argent $\lg\{s\}$ vs. pCl , puis les diagrammes de $\lg\{c_{\text{Ag}^+}\}$ et $\lg\{c_{\text{MX}_i}\}$ vs. pCl .
 - Pour quelle valeur de la concentration en ion chlorure la solubilité du chlorure d'argent est-elle minimale ? Quelles espèces Ag^{I} prédominent alors en solution ?
2. Le thiosulfate de sodium, qui se dissout dans l'eau selon :



est utilisé comme révélateur de plaques photographiques au bromure d'argent AgBr . Le bromure d'argent se dissout dans l'eau selon :



L'ion Ag^+ donne en solution aqueuse, avec le ligand $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, deux ions complexes symbolisés par ML et ML_2 . Les bilans réactionnels de formation de ces complexes s'écrivent :



où K_1'' , K_2'' sont les pseudo-constantes globales de stabilité des deux complexes.

- a)- Calculer la solubilité du bromure d'argent dans l'eau.
- b)- Exprimer la solubilité du bromure d'argent dans une solution de thiosulfate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- c)- Calculer la masse de bromure d'argent, de masse molaire $M_{\text{AgBr}} = 187,78 \text{ g mol}^{-1}$, que cette solution est théoriquement capable de dissoudre par litre de solution.

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