

ÉQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE



PLAN DU COURS

Chapitre 1 : Introduction

I Le solvant eau

- 1) Propriétés de l'eau
- 2) Mise en solution d'une espèce dans l'eau

II La loi de l'équilibre chimique

- 1) Énoncé de la loi de l'équilibre chimique, ou loi de Guldberg et Waage
- 2) Quotient réactionnel
- 3) Exemples d'application

III Introduction aux titrages : TP-cours

Chapitre 2 : Les équilibres acido-basiques et de complexation

I Couples donneur/accepteur dissous d'une particule dissoute

- 1) Couples acido-basiques au sens de Brønsted
- 2) Couples de complexation

II Diagrammes de prédominance et de répartition

- 1) Couples acido-basiques
- 2) Couples de complexation

III Détermination d'un état d'équilibre : méthode de la réaction prépondérante

- 1) Solution d'acide fort ou de base forte
- 2) Solution d'acide faible ou de base faible
- 3) Solution tampon
 - a) Mélange d'un acide faible et de sa base faible conjuguée, approximation d'Henderson
 - b) Réalisation d'un tampon par ajout d'une base forte à un acide faible, ou d'un acide fort à une base faible
- 4) Solution d'ampholyte
- 5) « Cocktails variés »

IV Applications aux titrages

Chapitre 3 : Les équilibres de précipitation

I Équilibre de mise en solution d'un solide ionique

- 1) Produit de solubilité
- 2) Couple donneur/accepteur
- 3) Condition de formation d'un précipité

II Diagramme d'existence d'un précipité

III Solubilité d'une espèce dans l'eau

- 1) Définition
- 2) Études de cas

Chapitre 4 : Les équilibres d'oxydoréduction

I Les réactions d'oxydoréduction

- 1) Définitions
- 2) Nombre (ou degré) d'oxydation d'un atome
- 3) Écriture des équations chimiques d'oxydoréduction

II Aspects thermodynamiques fondamentaux

- 1) Les piles
- 2) Le potentiel d'électrode
Formule de Nernst
- 3) Évolution et équilibre des réactions d'oxydoréduction
- 4) La potentiométrie à intensité nulle : TP-cours

III Diagrammes de prédominance et d'existence

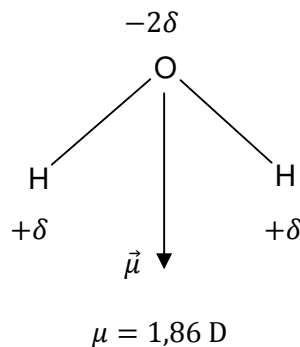
- 1) Couple Ox/Red où Ox et Red sont des espèces dissoutes : diagramme de prédominance
- 2) Couple Ox/Red où Ox ou Red est un corps pur condensé : diagramme d'existence
- 3) Degrés d'oxydation différents d'un même élément

DOCUMENTS

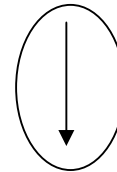
Document 1 : Les propriétés de l'eau

I Structure et polarité

On rappelle tout d'abord que la molécule H_2O a pour type VSEPR AX_2E_2 : c'est donc une molécule coudée, d'angle voisin de 109° , légèrement inférieur à 109° en raison de la répulsion des doublets non liants. On mesure expérimentalement un angle $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$ de $104,5^\circ$.



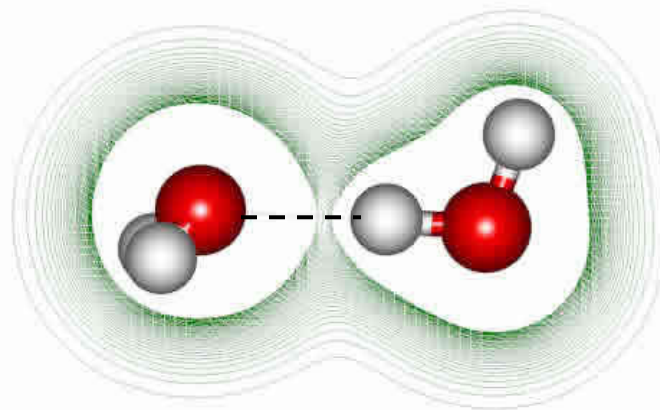
La molécule d'eau peut être schématisée par un dipôle :



Les liaisons O – H sont fortement polarisées car l'oxygène est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène. Il existe donc des moments dipolaires de liaison pour chaque liaison O – H. Comme la molécule est coudée, l'addition des vecteurs moments dipolaires de liaison donne un moment dipolaire résultant noté $\vec{\mu}$, bissecteur de la molécule, orienté de son pôle négatif, l'oxygène, vers les atomes d'hydrogène. $\vec{\mu}$ a pour norme 1,86 D (on rappelle que le debye, de symbole D, vaut $0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$), ce qui classe l'eau parmi les molécules très polaires.

Dans l'eau liquide (ou solide), les molécules d'eau s'attirent fortement entre elles :

- par des interactions de van der Waals, de type London mais aussi et surtout de Keesom et Debye en raison de la polarité de la molécule ;
- par des **liaisons hydrogène**, qui sont les forces intermoléculaires les plus intenses.



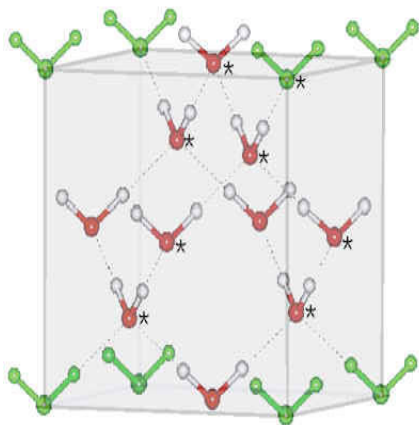
L'existence de ces liaisons hydrogène a des conséquences fondamentales sur les propriétés de l'eau liquide, comme on le voit ci-après.

II Des états condensés de forte cohésion

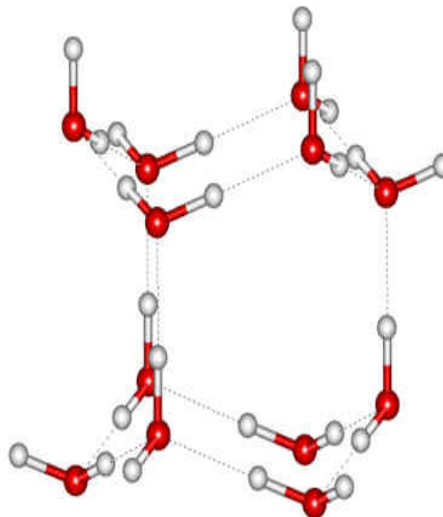
1) Structures de l'eau à l'état solide

Il existe de nombreuses variétés polymorphiques de glace. La glace la plus courante, que l'on trouve naturellement à pression atmosphérique, a une structure **hexagonale**.

Sous certaines conditions, on peut également observer de la glace cubique, dont la structure cristallographique est similaire à celle du diamant.



La glace Ic ou « glace diamant »



La glace Ih, hexagonale (glace courante)

Ces modes de cristallisation respectent la **directionnalité** de la liaison hydrogène, ce qui a pour conséquence de laisser un espace vide relativement important entre les molécules. La conséquence de ce phénomène est le fait que la densité de la glace (environ 0,9) soit inférieure à celle de l'eau liquide... et donc que les glaçons flottent sur l'eau !

2) Températures de fusion et d'ébullition

Sous P_{atm} l'eau est liquide entre 273 et 373 K

Ammoniac NH_3 : entre 195 et 240 K

Méthane CH_4 : entre 91 et 112 K

3) Chaleur latente de vaporisation

Eau H_2O : $L_{vap} = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ammoniac NH_3 : $L_{vap} = 23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Méthane CH_4 : $L_{vap} = 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Conclusions : Les températures de changement d'état, ainsi que la chaleur latente de vaporisation sont particulièrement élevées si on compare l'eau à des molécules très similaires NH_3 et CH_4 . Ceci traduit l'intensité des forces intermoléculaires dans l'eau liquide, qui sont essentiellement les liaisons hydrogène.

Rappel : des liaisons hydrogène s'établissent également entre molécules d'ammoniac, mais elles sont environ 5 fois moins intenses que dans le cas de l'eau.

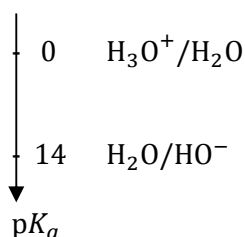
III Propriétés acido-basiques de l'eau (rappels)

Deux molécules d'eau liées par liaison hydrogène peuvent facilement échanger un proton.

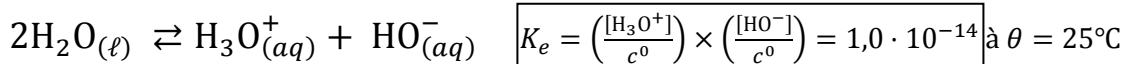
- La molécule d'eau comporte un atome d'oxygène chargé négativement et comportant deux doublets libres : elle est donc **basique**, c'est à dire qu'elle est capable de **capter** un proton H^+ pour devenir H_3O^+ . On définit alors le couple acido-basique : H_3O^+/H_2O .
L'ion oxonium H_3O^+ peut être considéré comme le porteur du proton, qui est la particule échangée en acido-basité.
- La molécule d'eau comporte un atome d'hydrogène chargé positivement et pouvant être capté par une base : elle est donc **acide**, c'est à dire capable de **céder** un proton H^+ pour devenir HO^- (ion hydroxyde). On définit alors le couple acido-basique : H_2O/HO^- .

Une espèce qui est à la fois basique et acide est appelée un **ampholyte** (ou une espèce **amphotère**).

Il faut connaître par cœur les pK_a des couples de l'eau :



La réaction de l'eau sur elle-même est appelée réaction d'**autoprotolyse**. D'après la position des couples sur l'échelle précédente, la réaction est très défavorable. Sa constante d'équilibre K_e est appelée **produit ionique de l'eau** car elle lie les concentrations des ions H_3O^+ et HO^- dans toute solution aqueuse.



($c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est la concentration unitaire)

Comme toute constante d'équilibre, le produit ionique de l'eau dépend de la température. Il vaut 10^{-15} à $0^\circ C$ et 10^{-13} à $60^\circ C$.

Remarque : Tous les solvants protiques (donnant lieu à des liaisons hydrogène), ont des propriétés similaires, c'est-à-dire sont des ampholytes et donnent lieu à une autoprotolyse.

Par exemple :

- l'éthanol : $2C_2H_5OH_{(\ell)} \rightleftharpoons C_2H_5O^-_{(éth)} + C_2H_5OH_2^+_{(éth)}$,
- l'ammoniac (liquide sous $-33^\circ C$) : $2NH_3_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_2^-_{(amm)} + NH_4^+_{(amm)}$...

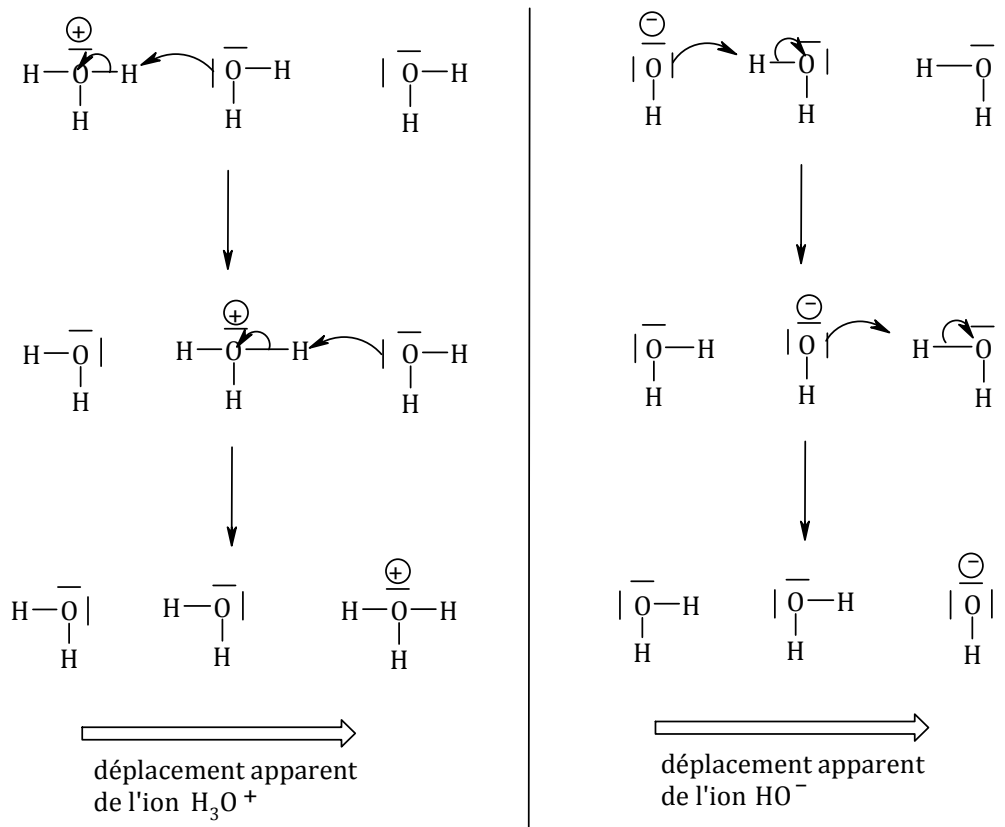
IV Conductivité particulière des ions H_3O^+ et HO^-

Il faut savoir que les ions H_3O^+ et HO^- sont beaucoup plus conducteurs que les autres ions en solution aqueuse, comme on le constate dans le tableau suivant :

ion A_i	H_3O^+	HO^-	Na^+	NO_2^-	K^+	Cl^-	Br^-
$\lambda_i / (S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$	350	198	50	72	73	76	78

Conductivités ioniques molaires de quelques ions à $25^\circ C$, à dilution infinie

Cette conductivité remarquable s'interprète par le mécanisme de Grotthus : les ions H^+ peuvent s'échanger très facilement entre un ion H_3O^+ ou HO^- et la molécule d'eau voisine, les entités étant fortement associées par **liaison hydrogène**. Tout se passe alors comme si un ion H_3O^+ ou HO^- se déplaçait... alors qu'en fait le déplacement de matière est limité à de simples sauts de proton !

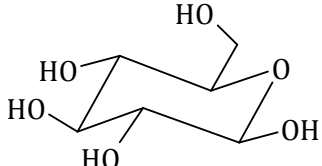


V Un solvant exceptionnel

La solubilité d'un constituant dans l'eau n'est bonne que si les espèces qu'il libère en solution présentent **de fortes affinités** avec l'eau.

- L'eau peut ainsi dissoudre des molécules, à condition que celles-ci soient suffisamment **hydrophiles**.
Une partie hydrophile dans une molécule est en général un groupe capable d'établir avec l'eau des liaisons hydrogène, comme par exemple un groupe hydroxyle OH.

Exemple : solubilités comparées dans l'eau

Méthanol	CH_3OH	} miscibles à l'eau en toutes proportions
Éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
Propan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
Butan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$s = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Pentan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$s = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Glucose		$s \approx 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} !$

- L'eau dissout très bien les ions, car elle possède à la fois une **grande polarité** et un **pouvoir dissociant élevé**, comme on le voit dans le tableau ci-après.

Comparaison de différents solvants :

	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ COOH	HCN	C ₆ H ₆ (benzène)
μ (D)	1,86	1,70	1,86	1,4	2,95	0
ϵ à 20°C	80,4	33,6	4,8	6,2	115	2,3

N.B. : ϵ est appelée constante diélectrique d'un solvant. Elle traduit l'atténuation de la force de Coulomb qu'exercent entre eux un cation A^{z_1+} et un anion B^{z_2-} dans ce solvant par rapport au vide.

En effet, lorsque les ions sont distants de d dans le vide, la force électrostatique a pour expression :

$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{d^2}$$

(ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide)

Dans un solvant, cette force devient :

$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \times \frac{1}{d^2}$$

Pour l'eau $\epsilon = 80,4$, ce qui signifie que les anions et les cations s'attirent entre eux 80,4 fois moins que dans le vide. Ils peuvent donc se séparer aisément : l'eau a un pouvoir dissociant élevé.

Document 2 : Les complexes de coordination

Définition : Un complexe de coordination est un édifice polyatomique constitué d'un **atome ou cation central**, auquel sont liés des **anions ou molécules appelés ligands** par **liaison coordinative**.

Un complexe est noté entre crochets et on indique sa charge totale, par exemple :

Complexe entre un ion Cu^{2+} et 6 molécules d'eau : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Complexe entre un ion Fe^{3+} et 6 ions cyanure CN^- : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Complexe entre un ion Fe^{3+} et 3 ions fluorure F^- : $[\text{FeF}_3]$

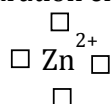
Note : lorsqu'on écrit la concentration d'un complexe en solution aqueuse, on n'utilise en général pas de crochets supplémentaires pour ne pas alourdir la notation. Ainsi, $[\text{FeF}_3]$ peut désigner le complexe lui-même ou bien sa concentration.

1) L'atome ou cation central

Il s'agit d'un atome ou cation d'un élément **métallique**.

Par conséquent, c'est un composé **lacunaire**, c'est un **acide de Lewis**.

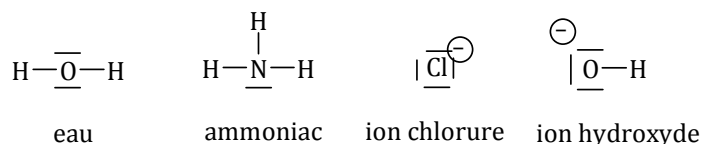
Par exemple, l'ion Zn^{2+} , qui a pour configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}$ possède 4 lacunes (il lui manque huit électrons pour acquérir la configuration électronique du gaz rare qui suit, le krypton).



2) Les ligands

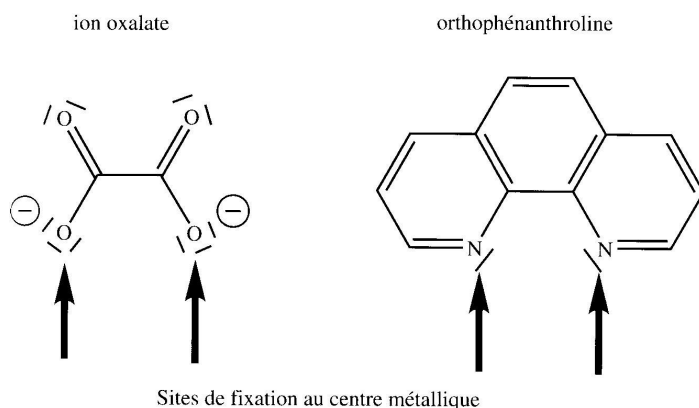
Les ligands sont des molécules ou des anions présentant un ou plusieurs doublets libres sur des atomes chargés négativement (formellement ou partiellement). Ce sont des **bases de Lewis**.

Les ligands possédant un seul site de fixation sont appelés **monodentés** (ou monodentes ou monodentates), par exemple :

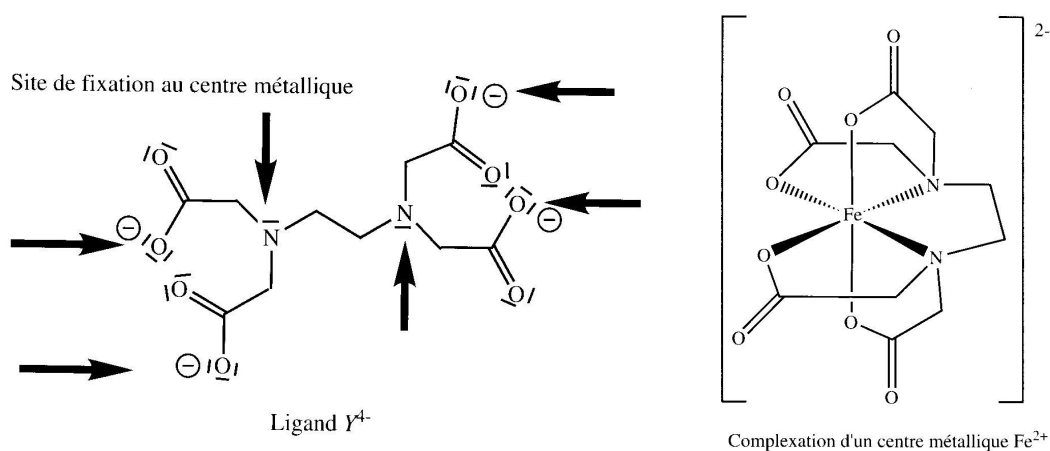


Certains ligands sont dits **polydentés** lorsqu'ils peuvent se lier simultanément par plusieurs atomes différents au centre métallique. Les atomes doivent être assez éloignés pour ne pas constituer de cycle trop tendu avec l'atome central.

Ligands bidentés :



Ligand hexadenté, l'anion éthylènediaminetétracétate (EDTA) :

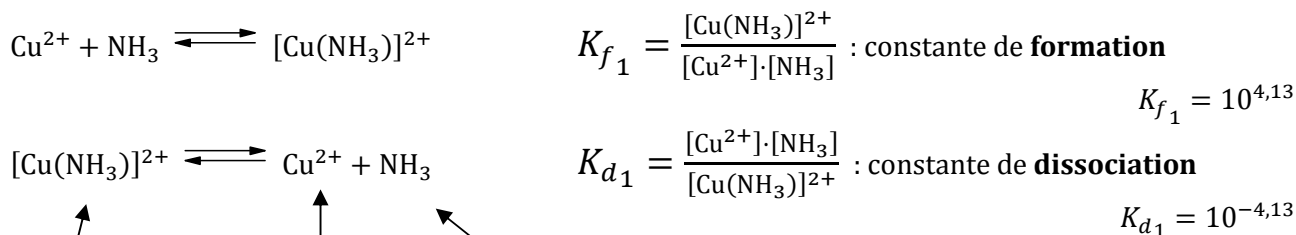


3) La liaison coordinative

C'est une liaison acido-basique au sens de Lewis, d'intensité très variable, dépendant de la nature de l'acide et de la base de Lewis mis en jeu. On obtient ainsi des complexes très stables et d'autres beaucoup moins, ce qu'on peut quantifier en solution aqueuse en étudiant les constantes de formation (voir document suivant).

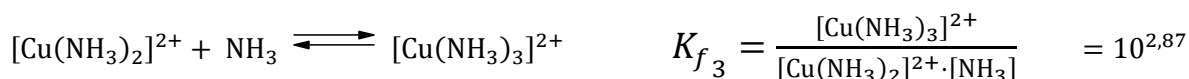
En général, la liaison coordinative est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit intermédiaire entre les interactions de van der Waals et les liaisons covalentes.

Document 3 : Constantes de formation et de dissociation des complexes cuivre (II) - ammoniac



Donneur de NH₃ Accepteur de NH₃ Particule échangée : ligand NH₃

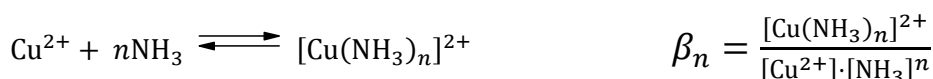
\rightleftharpoons Définit un couple Donneur / Accepteur = $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ de la particule échangée NH₃



$K_{f_1}, K_{f_2}, K_{f_3}$ et K_{f_4} sont les **constantes de formation successives** des complexes.

Les constantes d'équilibre $K_{d_1}, K_{d_2}, K_{d_3}$ et K_{d_4} des réactions inverses sont les **constantes de dissociation successives**.

On définit également les **constantes de formation globales**, notées β_n , qui sont les constantes d'équilibre des réactions de formation des complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ à partir de Cu^{2+} :



Lien entre les β_n et les K_{f_n} :

Lorsque $n = 1$, les équations chimiques sont les mêmes, donc $\beta_1 = K_{f_1}$.

Pour $n = 2$, on écrit :

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]}$$

... on trouve donc $\beta_2 = K_{f_1} \times K_{f_2}$.

D'une façon générale, on trouve :

$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times \dots \times K_{f_n}$$

La démonstration de cette relation peut se faire par récurrence.

Document 4 : Diagrammes de répartition (a) et de prédominance (b) d'espèces acido-basiques

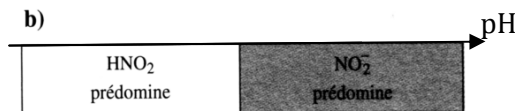
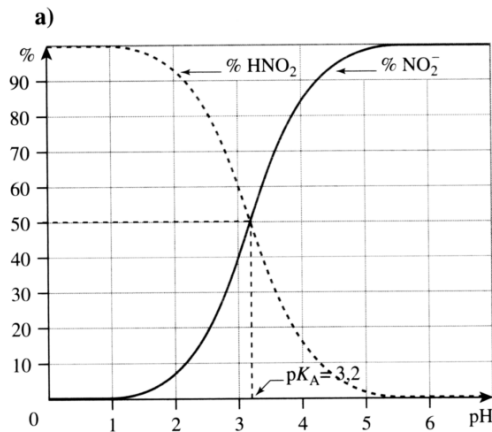


Diagramme de distribution des espèces (a) et diagramme de prédominance (b) pour le couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ de $\text{p}K_A = 3,2$.

Soit une solution obtenue en dissolvant, **entre autres**, le monoacide HA de constante K_A à la concentration c . Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution ; il constitue la variable.

L'acide HA introduit se répartit entre les espèces HA et A^- .
Donc, quelle que soit la valeur du pH de la solution :

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Notons h , la concentration en ion hydronium :

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

L'équation des courbes de répartition s'obtient comme suit :

$$\%[\text{HA}] = \frac{[\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$$

Le rapport des concentrations des deux espèces du couple ne dépend que du pH d'après :

$$K_A = \frac{h[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

donc :

$$\%[\text{HA}] = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{h}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$$

De même :

$$\%[\text{A}^-] = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_A}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$$

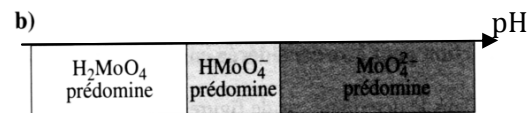
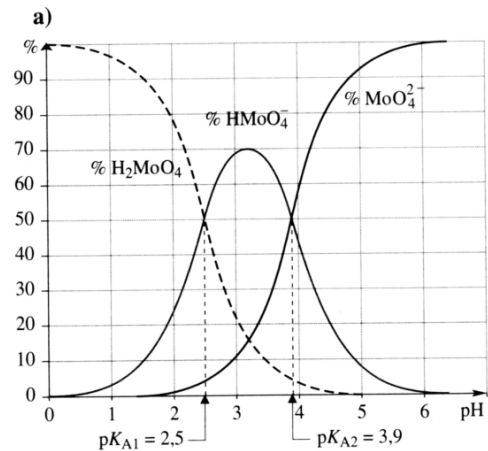


Diagramme de distribution des espèces (a) et diagramme de prédominance (b) pour l'acide molybdique H_2MoO_4 de $\text{p}K_{A1} = 2,5$ et $\text{p}K_{A2} = 3,9$.

Pour un diacide H_2A de constante d'acidité K_{A1} et K_{A2} à la concentration c :
L'équation des courbes de répartition s'obtient de la même façon que pour le monoacide :

$$\begin{aligned} \%[\text{H}_2\text{A}] &= \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}} \end{aligned}$$

Les rapports de concentrations ne dépendent que du pH :

$$K_{A1} = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ et } K_{A2} = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

On trouve le rapport entre $[\text{A}^{2-}]$ et $[\text{H}_2\text{A}]$ en multipliant ces deux dernières égalités :

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = h^2 \cdot \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ donc } \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2}$$

On obtient donc :

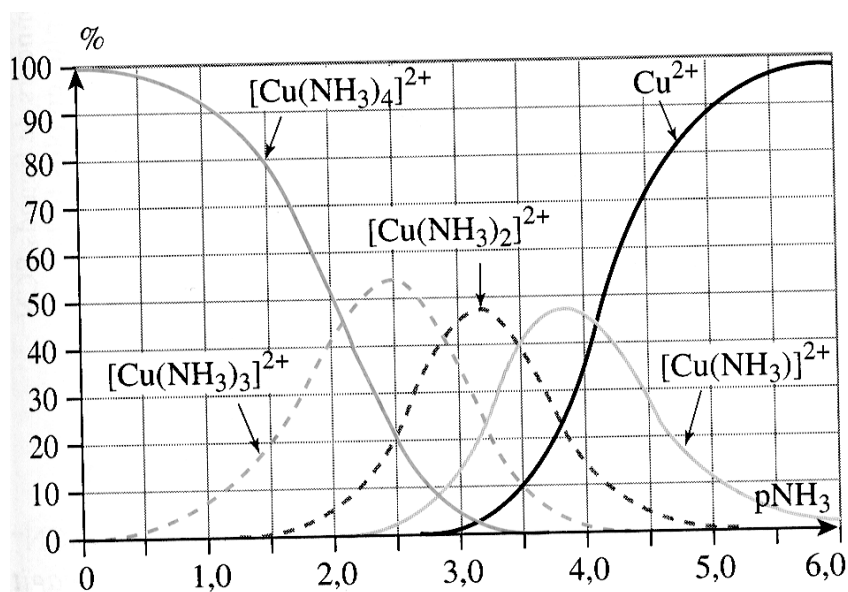
$$\%[\text{H}_2\text{A}] = \frac{1}{1 + \frac{K_{A1}}{h} + \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}} + 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2}}}$$

De même :

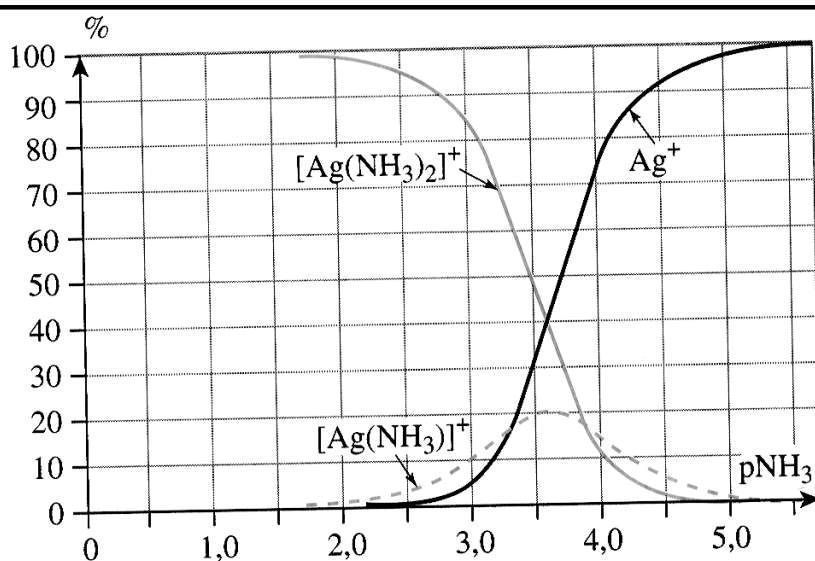
$$\%[\text{HA}^-] = \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}} + 1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}}$$

$$\%[\text{A}^{2-}] = \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{A2} - \text{pH}} + 1}$$

Document 5 : Diagrammes de répartition des complexes cuivre (II) - ammoniac et argent (I) - ammoniac



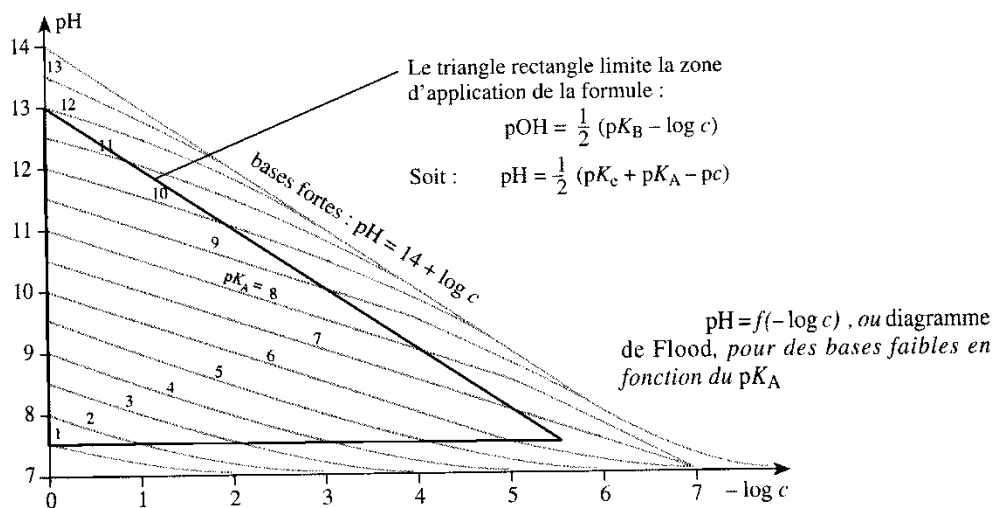
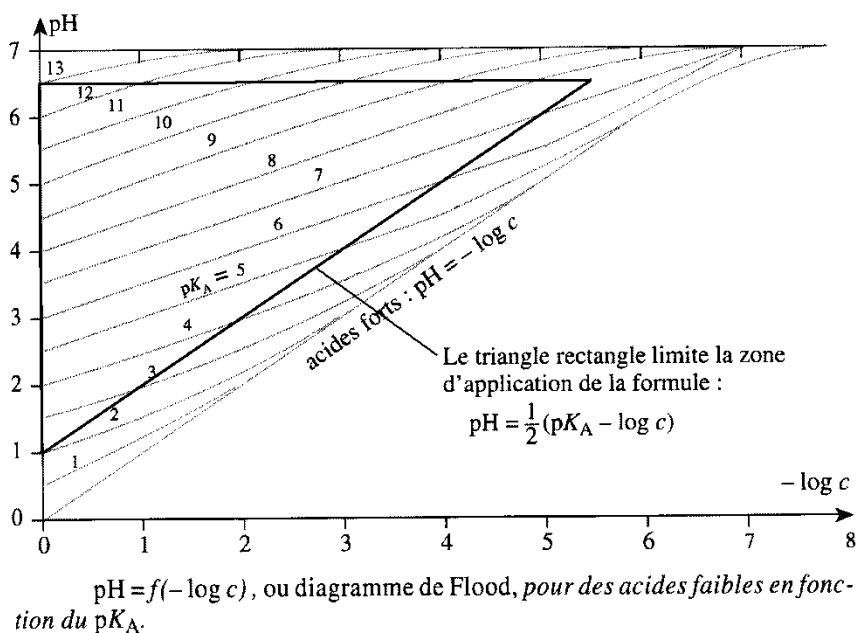
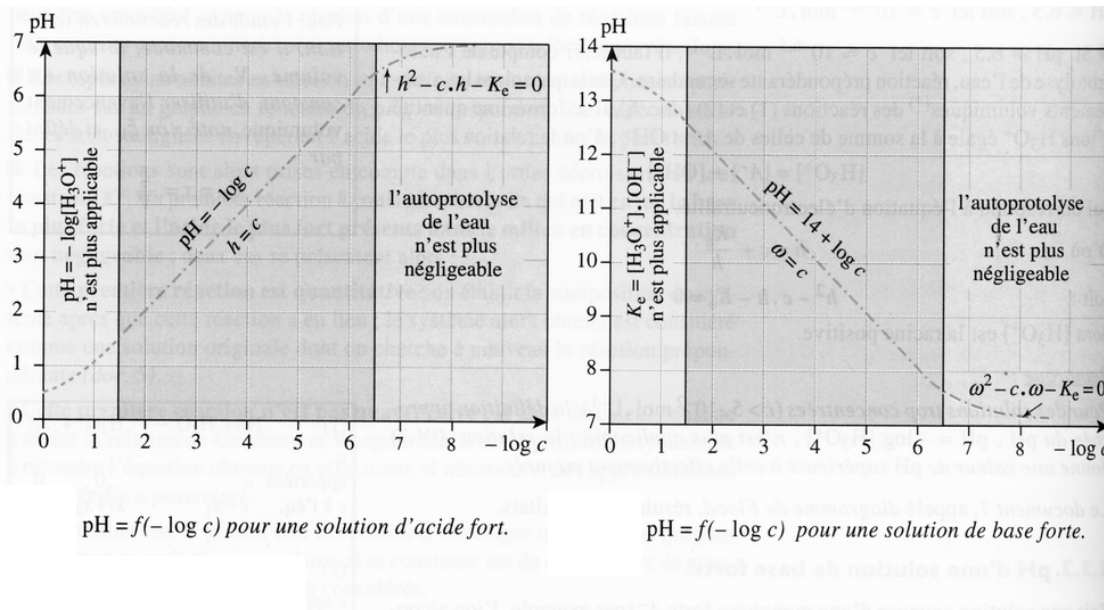
Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$.



Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$. L'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ n'est jamais l'espèce prédominante.

Référence : H-Prépa, Chimie 2, Durupthy, Hachette Supérieur

Document 6 : Diagrammes de Flood



Document 7 : Nombres d'oxydation

On convient que l'état d'oxydation d'un **atome** dans un composé peut être caractérisé par un « nombre d'oxydation » ou « degré d'oxydation », noté en chiffre romains et précédé de son signe.

- Pour tout corps simple (molécules H_2 , Cl_2 , O_2 , Zn solide, Hg liquide...), le nombre d'oxydation de l'élément est zéro.
À l'état d'ion monoatomique ou dans un cristal ionique (Na^+ , O^{2-} ...), le nombre d'oxydation de l'élément est égal à la charge de l'ion.
- Dans un composé covalent, le nombre d'oxydation de chaque atome est la charge restant sur l'atome **lorsque chaque paire d'électrons liants est attribuée à l'atome le plus électronégatif** des deux atomes participant à la liaison. Si les deux atomes sont identiques, on attribue un des électrons du doublet liant à chaque atome.
- Comme les nombres d'oxydation consistent en une répartition formelle de la charge, la somme des nombres d'oxydation des atomes d'un ion polyatomique est égale à la charge de l'ion ; pour une molécule neutre, la somme est nulle.

Pour l'oxygène et l'hydrogène, on peut faire les remarques suivantes :

- l'oxygène est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique mis à part le fluor. On lui attribue donc en général les doublets de liaison, **son nombre d'oxydation est donc très fréquemment de - II**. Ce n'est pas le cas lorsqu'il est lié à des atomes de fluor ou à d'autres oxygènes ! Exemples : OF_2 ; $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 ...
- l'hydrogène a le degré d'oxydation +I lorsqu'il est lié à des atomes de carbone, d'oxygène, d'azote, d'halogène... C'est notamment le cas pour les hydroxydes et la plupart des composés organiques. En revanche, il a le degré d'oxydation - I lorsqu'il est lié à des atomes moins électronégatifs que lui. Exemples : les hydrures métalliques, les hydrures de bore...

À retenir :

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît.
Lorsqu'un élément est réduit, son nombre d'oxydation diminue.

Une réaction est une réaction d'oxydoréduction s'il y a des atomes qui changent de nombre d'oxydation.

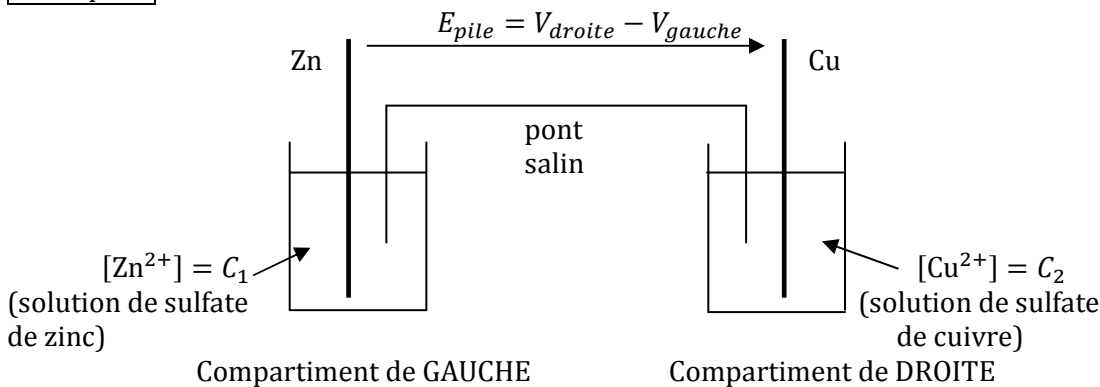
On parle de **couple** d'oxydoréduction Ox/Red lorsqu'entre Ox et Red un seul élément chimique change de nombre d'oxydation.

Le nombre d'oxydation...

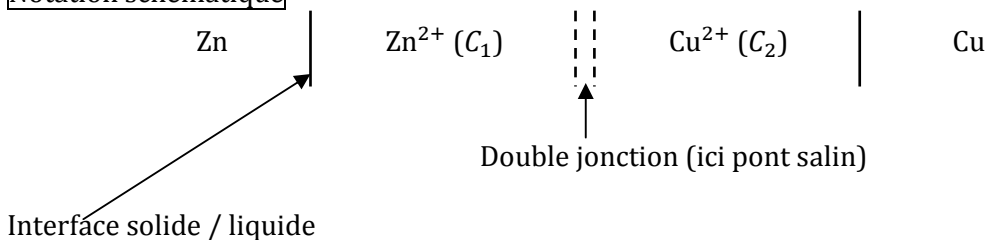
- le plus élevé que l'on peut rencontrer pour un atome correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (H : +I ; S : +VI, Mn : +VII...);
- le plus bas que l'on peut rencontrer pour un atome correspond à un gain formel d'électrons qui complète la couche de valence à la configuration électronique du gaz rare suivant (H : -I ; O : -II ; F, Cl, Br, I : -I...).

Document 8 : La pile Daniell

Description

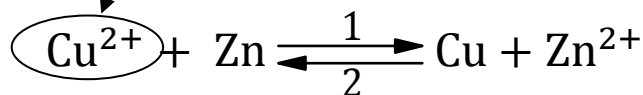


Notation schématique



Force électromotrice (f.é.m.) conventionnelle : $E_{pile} = V_{droite} - V_{gauche}$

Bilan de fonctionnement :

$$\begin{array}{l} \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad (\text{droite}) \\ \text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} \quad (\text{gauche}) \end{array}$$


N.B. Par convention, le sens **d'écriture** de la réaction de fonctionnement (sens 1) est le sens de la réduction pour le couple de droite.

Polarités de la pile : Elles dépendent des couples mis en jeu et des concentrations dans les compartiments.

- Si $E_{pile} > 0 \Leftrightarrow$ pôle + à droite, alors si on ferme le circuit extérieur, les électrons apparaissent à l'électrode de gauche (négative), circulent dans le circuit extérieur, et sont consommés à l'électrode de droite. Il y a donc **oxydation du zinc, qui est l'anode**, et **réduction du cuivre, qui est la cathode**. La réaction de fonctionnement évolue donc dans le **sens 1**.
- Si $E_{pile} < 0 \Leftrightarrow$ pôle + à gauche, c'est le contraire. La réaction évolue dans le **sens 2**, le cuivre est **oxydé (anode)** et le zinc est **réduit (cathode)**.

Document 9 : Le potentiel d'électrode

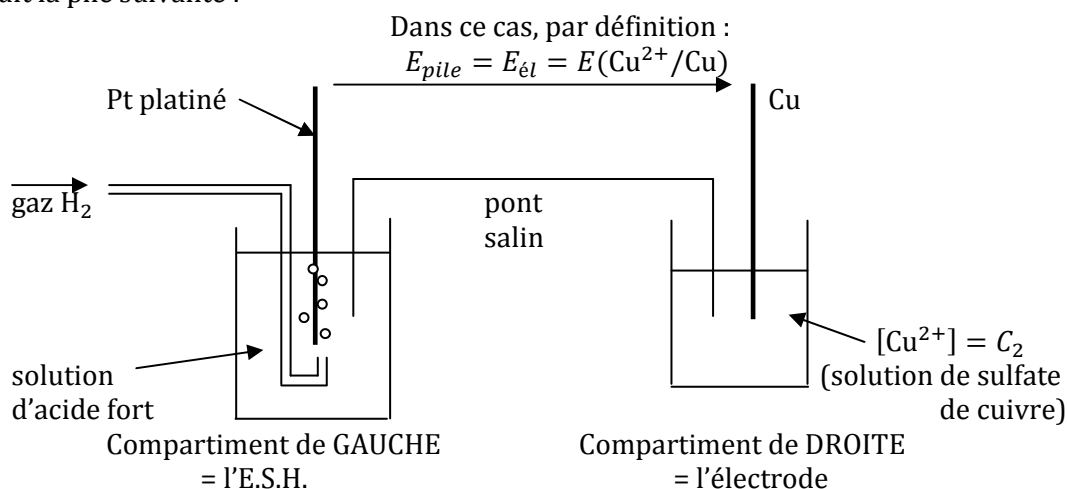
a) Définition d'une électrode (ou demi-pile) :

En électrochimie, une électrode est un **conducteur où les porteurs de charge sont des électrons** (métal, graphite...) en contact avec un **milieu conducteur où les porteurs de charge sont des ions** (solution aqueuse, solide ionique...). À l'interface entre les deux milieux sont présents un ou plusieurs couples d'oxydoréduction.

b) Définition du potentiel d'électrode :

Par **définition**, le potentiel d'une électrode est la f.é.m. de la pile constituée par cette électrode à droite et par **l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.)** à gauche.

Par exemple, pour définir le potentiel de l'électrode cuivre/sulfate de cuivre de la pile Daniell, on construit la pile suivante :



- L'E.S.H. est une électrode à **bien connaître** :
- C'est une électrode à hydrogène (platine platiné plongeant dans une solution acide au niveau duquel on fait barboter du dihydrogène ; le couple mis en jeu est $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$) dans les **conditions standard**, c'est-à-dire :
- le dihydrogène est un gaz parfait sous pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$;
 - la solution d'acide est **idéale et molaire**, c'est à dire que sa concentration est de $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et son activité vaut $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ (c'est-à-dire $\text{pH} = 0,0$).

Remarque : On sait que de telles conditions standard n'existent pas dans la réalité. \Rightarrow **l'E.S.H. n'existe pas** : on accède à son potentiel par des extrapolations à partir du comportement d'électrodes à hydrogène réelles.

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: le potentiel d'électrode de l'E.S.H. elle-même est par définition la f.é.m. de la pile où on place l'E.S.H. à droite et à gauche, il est donc nul.

Comme l'E.S.H. fait intervenir le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ dans son état standard, on dira que le potentiel standard d'électrode du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est nul et on notera :

$$E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$$

Document 10 : La formule de Nernst

Potentiel standard d'électrode :

On dit qu'une électrode est dans son état standard lorsque tous ses constituants sont dans leur état standard.

Pour l'électrode cuivre/sulfate de cuivre de la pile Daniell :

- le cuivre doit être pur : $a_{\text{Cu}} = 1$;
 - la solution doit être idéale et molaire en Cu^{2+} , c'est à dire $[\text{Cu}^{2+}] = c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$.
- On note alors $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ le potentiel standard de l'électrode.

Les valeurs de E^0 pour chaque couple d'oxydoréduction sont rassemblées dans les tables de données thermodynamiques. À 25°C, on relève par exemple :

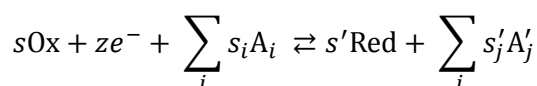
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V},$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V},$$

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V} \dots$$

Potentiel d'une électrode non standard :

Soit la demi-équation électronique d'un couple Ox/Red quelconque situé à une électrode :



où les A_i ou A_j désignent les sous-produits ne changeant pas de n.o. (souvent H_2O ou H^+ qui apparaissent quand on équilibre la demi-équation),

le potentiel d'une électrode faisant intervenir Ox et Red est donné par la

formule de Nernst :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$$

z : nombre d'électrons dans la demi-équation électronique

Rappels : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (constante des gaz parfaits)

$\mathcal{F} = \mathcal{N}_a \times e \approx 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante de Faraday = charge d'une mole d'électrons)

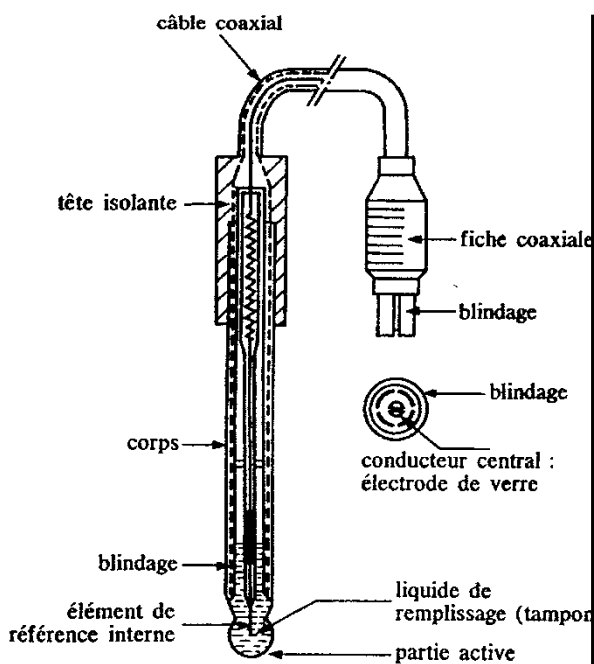
Lorsque $T = 298 \text{ K}$, on trouve $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V} = 59 \text{ mV} = e^0$.

On trouve alors l'expression usuelle de la loi de Nernst à 25°C (noter le passage au logarithme décimal) :

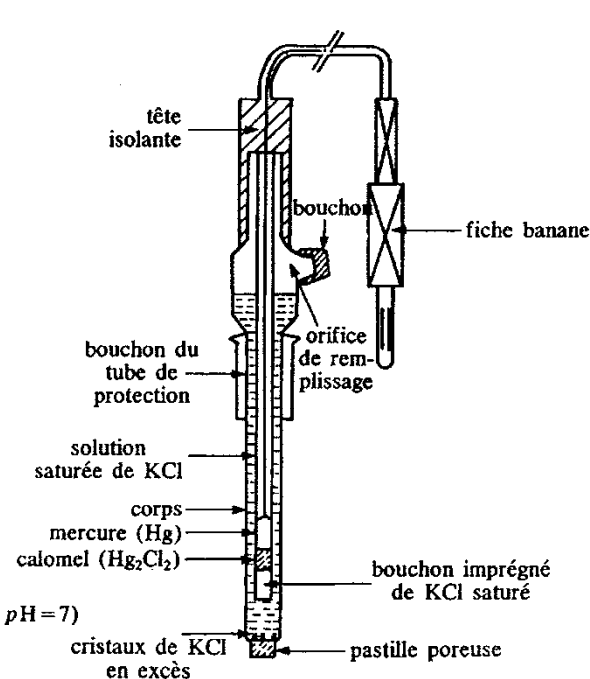
$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{e^0}{z} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$$

avec $e^0 = 0,059 \text{ V}$

Document 11 : Les cinq électrodes à connaître



ELECTRODE DE VERRE



ELECTRODE DE REFERENCE AU CALOMEL

— Documents TACUSSEL —

Propriété : le potentiel de membrane de la partie active varie linéairement avec le pH

Utilisation : c'est l'une des électrodes constituant le pH-mètre ; elle doit être combinée avec une électrode de référence (souvent l'électrode au calomel ci-contre)

Propriété : son potentiel d'électrode est constant, c'est une électrode de **référence**.
($E_{ref} = 0,244 \text{ V}$ à 25°C)

Utilisation : c'est l'électrode de référence à associer avec une électrode indicatrice (électrode de verre, électrode inattaquable ou électrode attaquable)

ÉLECTRODE INATTAQUABLE

Description : c'est un simple fil de platine (le plus souvent) plongeant dans la solution

Propriété : elle prend un potentiel d'électrode caractéristique des couples oxydant/réducteur présents dans la solution, calculable par la loi de Nernst à l'équilibre

Utilisation : comme électrode indicatrice des espèces oxydoréductrices en présence ; elle doit être combinée à une autre électrode, souvent une électrode de référence comme l'électrode au calomel

ÉLECTRODE ATTAQUABLE

Description : c'est un simple fil d'un métal M plongeant dans la solution

Propriété : elle prend un potentiel d'électrode caractéristique des couples oxydant/réducteur présents dans la solution, et notamment des couples M^{n+}/M , calculable par la loi de Nernst à l'équilibre

Utilisation : comme électrode indicatrice des ions M^{n+} ; elle doit être combinée à une autre électrode, souvent une électrode de référence comme l'électrode au calomel

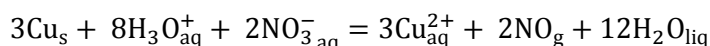
ÉLECTRODE STANDARD À HYDROGÈNE : c'est l'électrode de **référence** servant à définir l'origine des potentiels d'électrode. Elle est décrite dans le document 9. Expérimentalement, on ne peut pas la réaliser.

EXERCICES

Chapitre 1

1 SENS D'ÉVOLUTION D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

Soit la réaction d'oxydation du métal cuivre par une solution aqueuse d'acide nitrique H_3O^+ , NO_3^- , d'équation chimique :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut, à 25°C : $K^0 = 10^{+63}$.

À un instant donné, la solution de volume $V = 500$ mL contient 0,015 mol d'ions Cu^{2+} dissous, une concentration en ions nitrate de $[\text{NO}_3^-] = 80$ mmol · L⁻¹, et son pH est de 1,0.

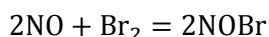
Un morceau de cuivre de 12 grammes est immergé dans la solution ($M_{\text{Cu}} = 63,5$ g · mol⁻¹).

La solution est surmontée d'une atmosphère où la pression partielle en monoxyde d'azote est de $P_{\text{NO}} = 15$ kPa.

Calculer le quotient réactionnel à cet instant et en déduire si la réaction chimique d'oxydation du cuivre est à l'équilibre. Dans le cas contraire, prévoir son sens d'évolution.

2 ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

On s'intéresse à l'équilibre en phase gazeuse ci-dessous :



On introduit jusqu'à la pression $P_1 = 6000$ Pa dans un récipient de volume constant $V = 2,000$ L initialement vide de l'oxyde d'azote NO initialement à la température $T_1 = 300$ K.

On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300$ mg de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333$ K. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8220$ Pa.

Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle : $R = 8,31$ J · K⁻¹ · mol⁻¹.

Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81$ g · mol⁻¹

- 1) Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
- 2) Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.
- 3) Déduire des questions précédentes l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre.
- 4) Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.
- 5) Calculer la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 .

Chapitre 2

3 DIAGRAMME DE RÉPARTITION DE L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide, que l'on notera H_3A . Son diagramme de répartition en fonction du pH est donné ci-après. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

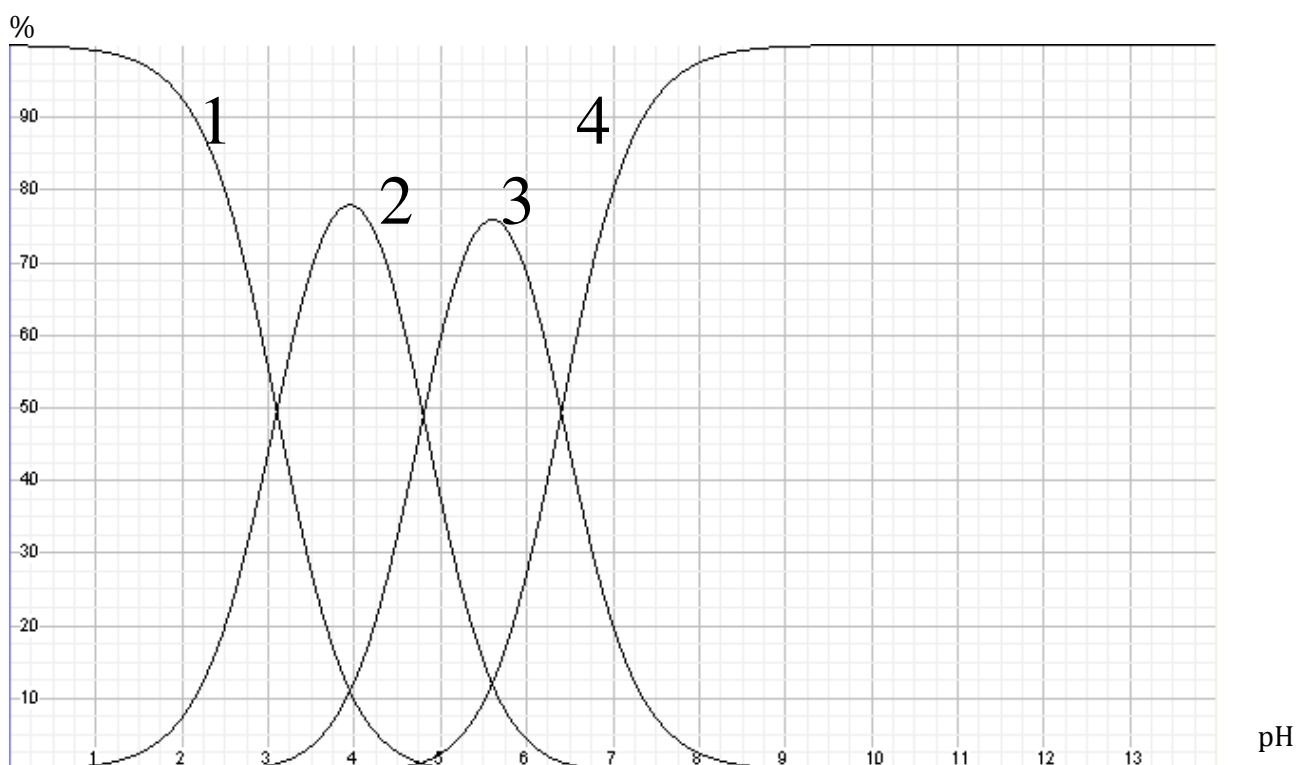
- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes $\text{p}K_{a_i}$ et K_{a_i} relatives aux trois couples mis en jeu ($i = 1,2,3$).
- 3) Déterminer l'équation des courbes de répartition.

4) On prépare $V_0 = 250 \text{ mL}$ de solution en dissolvant dans de l'eau distillée $m_0 = 1,05 \text{ g}$ d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution à l'équilibre.

On introduit dans (S) quelques gouttes d'héliantine. Une coloration rose apparaît, ce qui montre que le pH de la solution est inférieur à 3,1.

- Calculer la concentration apportée C_0 en acide citrique.
- D'après le diagramme de répartition, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans (S) ?
- Écrire l'équation chimique de la réaction responsable du fait que la solution (S) soit acide.
- Déterminer par le calcul la concentration des espèces non négligeables dans (S), leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution. Vérifier graphiquement.
- Déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

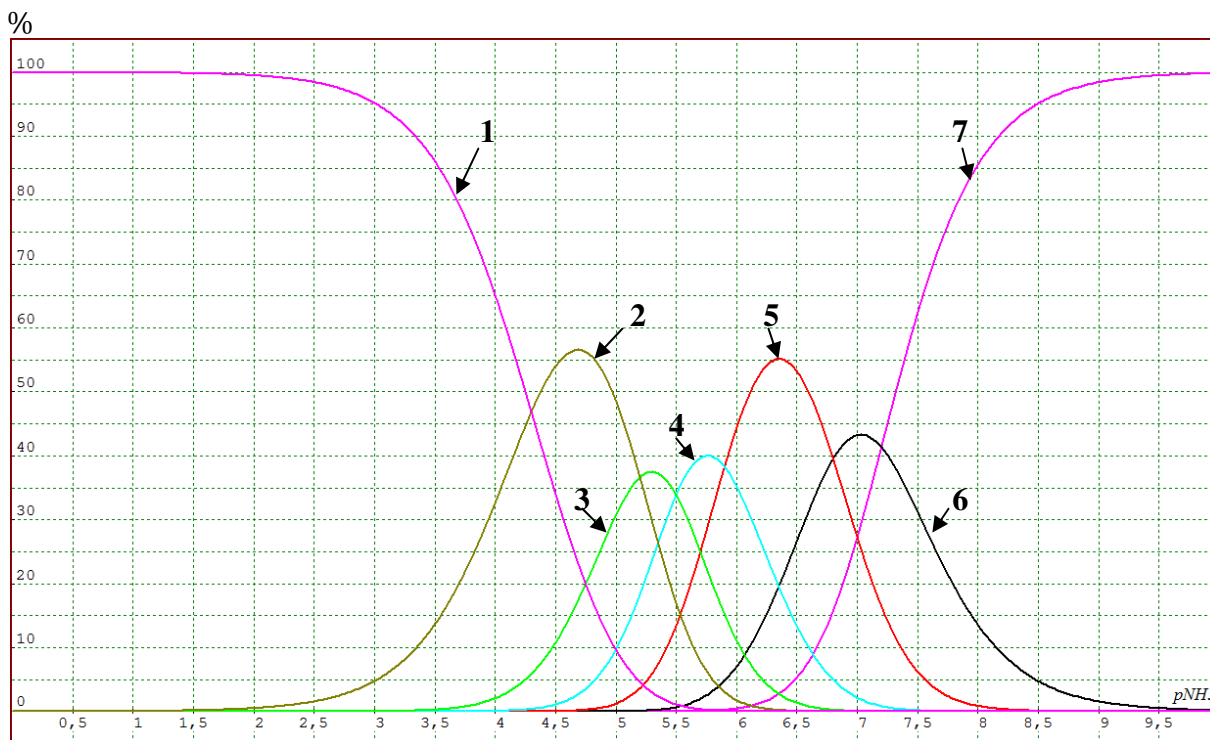


4 COMPLEXES ION COBALT (III) – AMMONIAC

Notez l'analogie très forte entre cet exercice et le précédent. La particule échangée est maintenant le ligand NH_3 , d'où l'abscisse pNH_3 à la place de pH.

Le graphe ci-après donne le diagramme de distribution des espèces pour les complexes amminocobalt (III) en fonction de $\text{pNH}_3 = -\log[\text{NH}_3]$, les indices de coordination allant de 1 à 6. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant du cobalt (III) lorsque pNH_3 varie.

On donne le numéro atomique du cobalt : $Z(\text{Co}) = 27$



- 1) Combien l'ion Co^{3+} possède-t-il de lacunes électroniques ? Pourquoi dit-on que le complexe de stœchiométrie 6 vérifie la « règle des dix-huit électrons » ? Dessiner ce complexe dans l'espace.
- 2) Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées numérotées 1 à 7.
- 3) Déterminer, à partir du graphe et en justifiant la méthode utilisée, les constantes de formation successives K_f . En déduire la constante globale de formation de chacun des complexes.
- 4) On considère un volume $V_0 = 1,00 \text{ L}$ d'une solution de sulfate de cobalt (III) $(\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3)$ de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer la quantité de matière d'ammoniac à ajouter à cette solution pour obtenir à l'équilibre $\text{pNH}_3 = 3,5$.
On supposera que le volume reste inchangé $V_0 = 1,00 \text{ L}$, l'ammoniac étant apporté par une solution très concentrée.

5 COCKTAILS ACIDO-BASIQUES

*Exercice de cours reprenant diverses situations usuelles de mélanges d'acides et de bases.
À résoudre par la méthode de la réaction prépondérante.*

Calculer le pH des solutions de volume 1,00 L obtenues en dissolvant :

- 1) 0,010 mol de chlorure d'hydrogène et 0,020 mol d'acide acétique ;
- 2) 0,010 mol de chlorure d'hydrogène et 0,020 mol d'hydrogénosulfate de sodium ;
- 3) 0,10 mol de fluorure d'hydrogène et 0,20 mol d'acide acétique ;
- 4) 0,10 mol de fluorure d'hydrogène et 0,50 mol d'acide formique ;
- 5) 0,015 mol de chlorure d'ammonium et 0,020 mol d'acétate de sodium ;
- 6) 0,030 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS ;
- 7) 0,10 mol de chlorure d'hydrogène, 0,20 mol d'acide sulfurique et 0,35 mol d'hydroxyde de sodium ;
- 8) 0,10 mol de chlorure d'ammonium, 0,050 mol d'acétate d'ammonium, 0,15 mol d'acide acétique, et 0,15 mol d'hydroxyde de sodium ;
- 9) 0,010 mol d'acide sulfurique, 0,015 mol d'ammoniac et 0,0050 mol de chlorure d'ammonium ;
- 10) Calculer le nombre de moles d'hydroxyde de sodium qu'il faudrait ajouter à la solution du 9) pour avoir un pH égal à 10,0. On ne tiendra pas compte de la dilution.
- 11) 0,010 mol d'acide sulfurique, 0,0050 mol de chlorure d'ammonium, 0,020 mol d'ammoniac et 0,010 mol d'acétate de sodium.

Données :

couple	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	HF/F^-	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$
$\text{p}K_a$	9,2	3,2	4,8	3,8	2,0	7,0	13,0

6 COMPLEXES DE L'ION MANGANÈSE (II) AVEC LES IONS OXALATE

Les raisonnements sont les mêmes avec les couples de complexation qu'avec les couples acido-basiques. La particule échangée est l'ion oxalate ; elle est l'équivalent de H^+ en acido-basicité...

L'ion Mn^{2+} donne avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ deux complexes : $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ et $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ tels que $\log \beta_1 = 3,82$ et $\log \beta_2 = 5,25$.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $\text{pL} = -\log[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$.
- 2) Déterminer la composition de la solution obtenue en dissolvant dans 100 mL d'eau une quantité n_1 de sulfate de manganèse (II) et une quantité n_2 d'oxalate de sodium dans les deux cas suivants :
 - a) $n_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol ;
 - b) $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 8,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

7 COMPLEXES DU FER (III)

Dans cet exercice, on voit que la particule échangée peut être le cation métallique plutôt que le ligand... ce qui ne change rien aux raisonnements !

On considère une solution aqueuse contenant des ions Fe^{3+} à la concentration apportée $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1) À cette solution est ajouté du thiocyanate d'ammonium, de telle sorte que la concentration apportée en ions thiocyanate (SCN^-) soit égale à $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Il se forme un complexe rouge vif $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, dont on donne la constante de formation $K_f = 100$.
 - a) Écrire l'équilibre de formation du complexe.
 - b) Tracer le diagramme de prédominance associé au couple $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{SCN}^-$, la particule échangée étant le cation Fe^{3+} .
 - c) Calculer les concentrations des espèces Fe^{3+} , SCN^- et du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ à l'équilibre.
- 2) À la solution du 1) on ajoute à présent un sel soluble contenant l'ion fluorure, de telle sorte que la concentration apportée en ion fluorure soit égale à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On observe rapidement une décoloration de la solution, qui était auparavant rouge vif en raison de la présence de thiocyanate ferrique.
On donne la constante de formation du complexe incolore $[\text{FeF}]^{2+}$: $K'_f = 10^{5,5}$.
 - a) Compléter le diagramme du 1)b) en traçant le diagramme de prédominance associé au couple $[\text{FeF}]^{2+}/\text{F}^-$.
 - b) Déterminer la composition finale de la solution en donnant les concentrations à l'équilibre des espèces Fe^{3+} , SCN^- , F^- et des complexes $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ et $[\text{FeF}]^{2+}$.

8 COMPLEXATIONS COMPÉTITIVES DE L'ION THIOSULFATE

Cas où deux cations sont en compétition en tant qu'accepteurs du ligand thiosulfate. Qui va l'emporter ?..

L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ donne, avec l'ion Ag^+ , le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{13,5}$; il donne aussi, avec l'ion Hg^{2+} , le complexe $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ de constante de formation globale $\beta'_2 = 10^{29}$.

On mélange $V_1 = 20,0$ mL de solution de nitrate d'argent à $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ et $V_2 = 30,0$ mL de solution de thiosulfate de potassium à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

- 1) Tracer les diagrammes de prédominance.
- 2) Déterminer la composition du mélange obtenu.
- 3) À la solution ci-dessus, on ajoute $V_3 = 50,0$ mL de solution de nitrate de mercure (II) à $C_3 = 4,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹. Déterminer la composition de la solution alors obtenue.

9 L'AMMONIAC EST UNE BASE... ET UN LIGAND

L'ammoniac est à la fois une base de Brønsted et une base de Lewis. Dans cet exercice, ces deux propriétés interviennent simultanément !

Soit une solution S, obtenue en mélangeant 500 mL de solution d'ammoniac NH₃ à $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹ et 500 mL de solution de chlorure d'ammonium à $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.

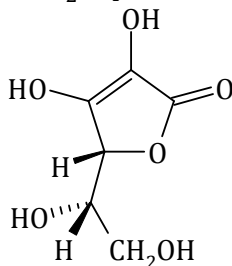
- 1) Calculer le pH de S.
- 2) On ajoute, sans dilution, 0,40 mol de nitrate d'argent. Déterminer les concentrations de toutes les espèces en solution et donner le pH de la solution ainsi obtenue.

Données :

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 ; \log \beta_1([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 3,3 ; \log \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2$$

10 PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DE LA VITAMINE C

La vitamine C, ou acide ascorbique, notée AscH₂, a pour formule semi-développée :



Il s'agit d'un diacide, de $pK_{a1} = 4,2$ et $pK_{a2} = 11,6$.

On donne :

- la masse molaire de l'acide ascorbique : $M_{\text{AscH}_2} = 176$ g·mol⁻¹ ;
- la masse molaire de l'ascorbate de sodium : $M_{\text{AscHNa}} = 198$ g·mol⁻¹.

pH d'une solution S₀ de vitamine C

On introduit un comprimé de vitamine C contenant $m_0 = 500$ mg d'acide ascorbique dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 200$ mL. On ajoute de l'eau distillée, on agite pour dissoudre le comprimé, on complète au trait de jauge et on agite à nouveau pour homogénéiser.

La solution obtenue est nommée S₀.

- 1) Calculer la concentration apportée C_0 , en mol·L⁻¹, de la solution S₀ en acide ascorbique.
- 2) Nommer les électrodes constituant le pH-mètre. Rappeler le principe de la mesure ; justifier et décrire la procédure d'étalonnage.
- 3) Tracer le diagramme de prédominance des formes acido-basiques de la vitamine C et expliquer pourquoi l'espèce Asc^{2-} est nécessairement négligeable dans la solution S₀ à l'équilibre.
- 4) Écrire l'équation chimique de la réaction prépondérante qui se produit lorsqu'on dissout le comprimé de vitamine C. Calculer le pH de la solution S₀, en justifiant soigneusement les approximations faites.

Titration de S₀

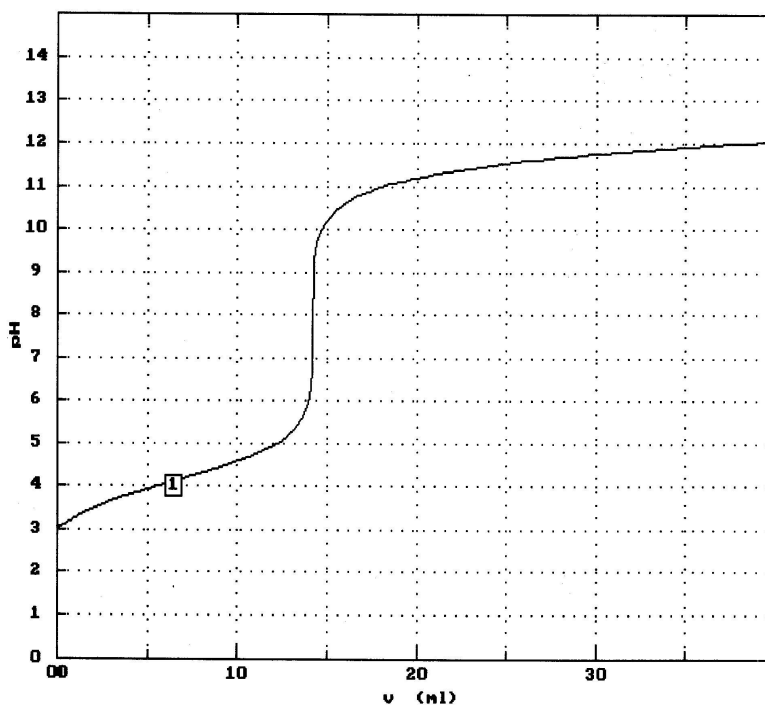
On souhaite vérifier que le comprimé contient bien $m_0 = 500$ mg d'acide ascorbique, autrement dit que la solution S₀ a bien la concentration C_0 calculée à la question 1).

- 5) Expliquer pourquoi une simple mesure de pH n'est pas satisfaisante pour effectuer cette vérification.

On prélève alors $V_0 = 100$ mL de la solution S_0 et on procède à son titrage, en utilisant la pH-métrie comme méthode de suivi.

Le réactif titrant est une solution S_1 d'hydroxyde de sodium, de concentration précisément connue $C_1 = 0,100$ mol·L⁻¹.

- 6) Écrire la réaction de titrage se produisant au début du dosage et calculer sa constante d'équilibre.
- 7) La courbe de titrage expérimentale $\text{pH} = f(V)$ est représentée ci-après. Exploiter cette courbe pour en déduire la concentration de la solution en acide ascorbique et conclure.



- 8) Par application de la méthode de la réaction prépondérante, préciser à quoi est équivalente la solution au point théorique $V = V_E$ et calculer le pH en ce point.
- 9) Montrer qu'à la demi-équivalence de ce titrage ($V = \frac{V_E}{2}$), on doit retrouver $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 4,2$. Justifier soigneusement les approximations.
- 10) Quelle réaction de titrage peut-on écrire après l'équivalence ? Expliquer pourquoi aucun saut de pH n'est décelable pour cette réaction.

Comprimé de vitamine C tamponnée

La vitamine C existe en comprimé, sous forme tamponnée, réalisé en mélangeant de l'acide ascorbique AsCH_2 et de l'ascorbate de sodium AsCHNa .

Un comprimé de vitamine C tamponnée, de masse 500 mg en principe actif, est dissous dans 100 mL d'eau distillée. La solution obtenue a un pH égal à 4,4.

- 11) Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce comprimé.

On rappelle qu'un comprimé de masse « 500 mg en principe actif » contient une quantité de vitamine C telle que si toutes les formes acido-basiques sont converties en AsCH_2 , la masse de AsCH_2 est alors de 500 mg.

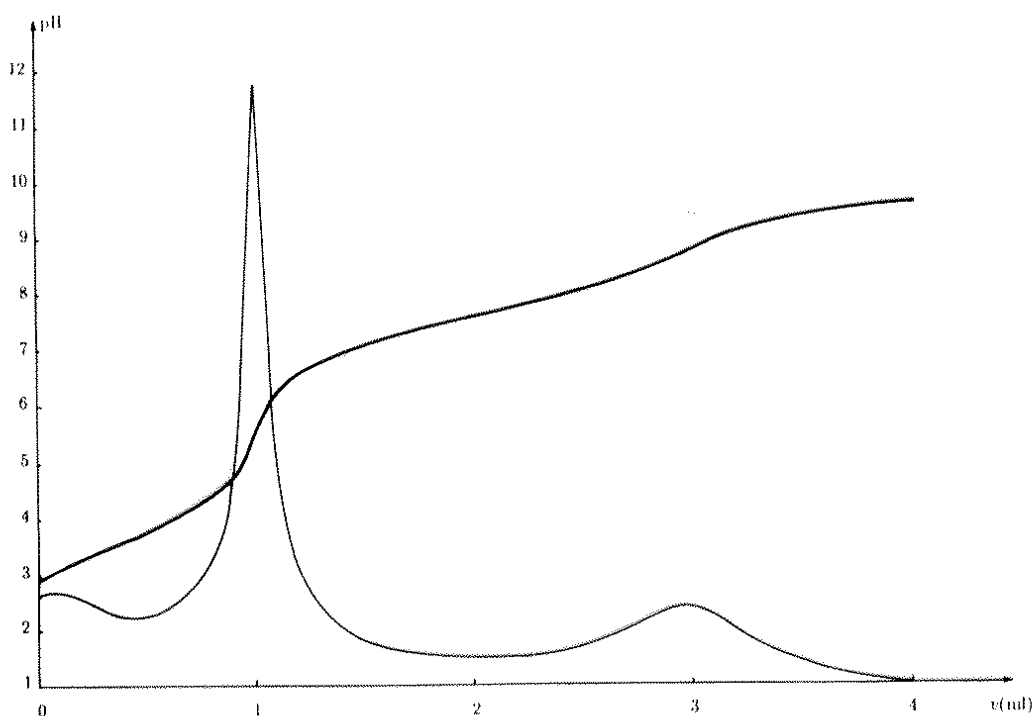
11 TITRAGE D'ACIDES FAIBLES PAR UNE BASE FAIBLE

On dose $V_0 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide formique (HCOOH) en concentration initiale C_1 et de l'acide hypochloreux (HClO) en concentration initiale C_2 , par du phénolate de sodium en solution aqueuse, à la concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le pK_a de l'acide hypochloreux est déterminé par ailleurs et vaut : $pK_2 = 7,5$.

- 1) Écrire les réactions se produisant. S'agit-il de dosages successifs ou simultanés ?
- 2) Déterminer C_1 et C_2 ainsi que le $pK_a = pK_1$ du couple acide formique/formiate et le $pK_a = pK$ du couple phénol/phénolate.
- 3) Déterminer le degré d'ionisation de l'acide formique dans la solution aqueuse initiale.
- 4) Calculer les pH à l'équivalence.

Donnée : ci-après, la courbe de dosage $\text{pH} = f(v)$, où v est le volume (en mL) de solution de phénolate de sodium versé. De plus, on a représenté $\text{pH}' = \frac{d\text{pH}}{dv}$ sur le même graphique.



12 TITRAGE PAR COMPLEXATION

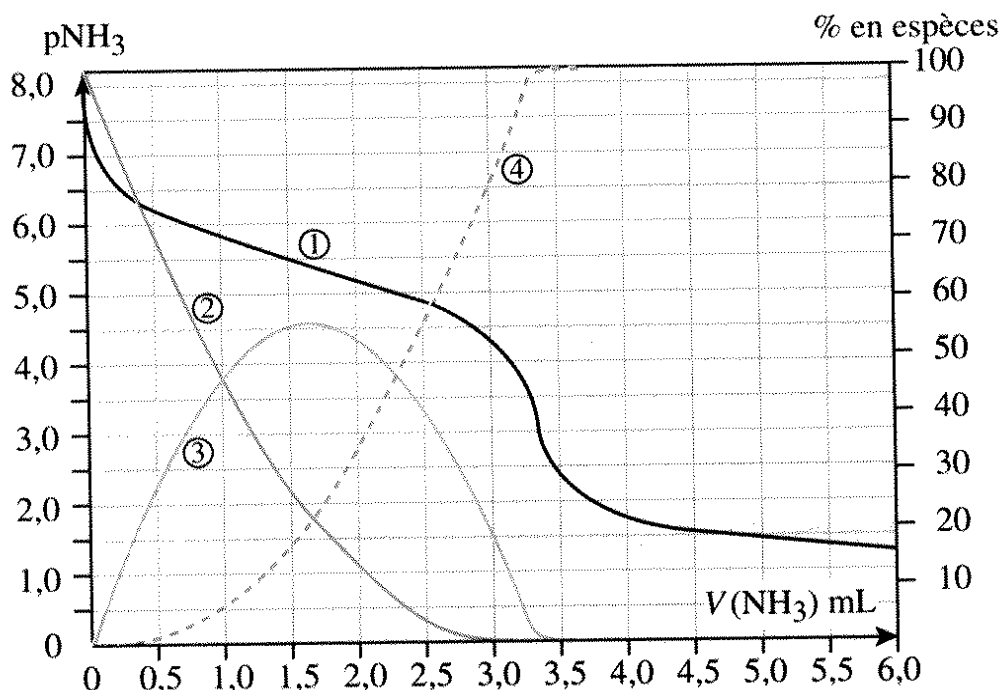
Les réactions de titrage peuvent tout aussi bien être des réactions de complexation. Dans cet exemple, la particule échangée est le ligand NH_3 ; la courbe de titrage est donc $\text{pNH}_3 = f(V)$.

Les courbes de répartition $\% = f(V)$ fournies par le simulateur permettent de déterminer si les réactions de titrage sont successives ou simultanées et de déterminer les constantes caractéristiques des couples de complexation.

Le document ci-après représente l'évolution de $\text{pNH}_3 = -\log[\text{NH}_3]$ et du pourcentage des espèces Cu^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ lors de l'addition d'un volume $V(\text{NH}_3)$ d'une solution d'ammoniac à $C = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à un volume $V_0 = 10,0$ mL d'une solution contenant des ions cuivre (I) à $C_0 = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1) Identifier chacun des graphes.
- 2) En déduire, par simple lecture sur le graphe, les constantes de formation successives des deux complexes.
- 3) Déterminer, par le calcul, la composition de la solution lorsque :
 - a) $V(\text{NH}_3) = 1,5 \text{ mL}$;

- b) $V(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mL}$.
Vérifier sur le document les résultats obtenus.



Chapitre 3

13 PRÉCIPITATION DE CHLORURE DE PLOMB ?

On mélange deux solutions, l'une de nitrate de plomb, l'autre de chlorure de sodium, de telle sorte que les concentrations apportées soient :

- 1) $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^-} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 2) $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^-} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 3) $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Cl}^-} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sachant que le produit de solubilité du chlorure de plomb vaut $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$, déterminer l'état d'équilibre pour chacun des trois cas (solution limpide ou présence d'un précipité, concentration des ions).

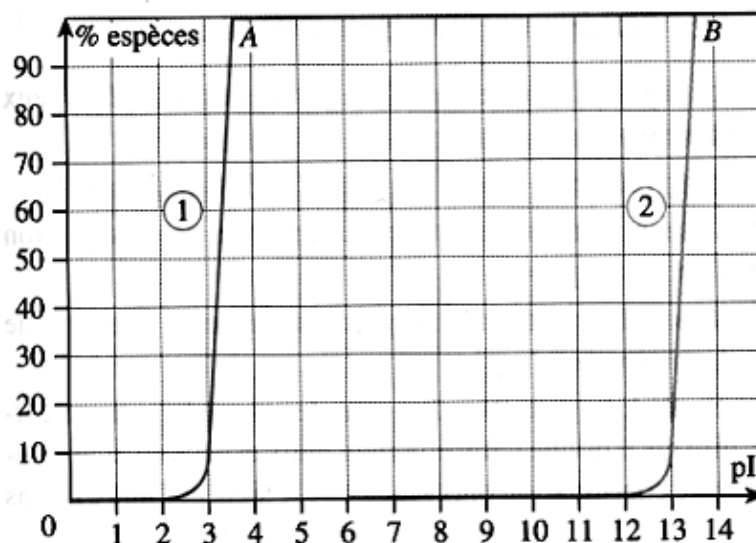
14 COMPÉTITION ENTRE PRÉCIPITÉS

L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.

En présence d'ions iodure, les ions Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions Hg^{2+} un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Hg^{2+} dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- 1) Que peut-on conclure de cette observation ?
- 2) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Pb^{2+} et Hg^{2+} , toutes deux à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$.
 - a) Identifier les deux courbes tracées.
 - b) Que représentent les points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 .

- c) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence des ions Hg^{2+} avec un précipité d'iodure de plomb.



15 CALCULS DE SOLUBILITÉS

Cet exercice est un exercice de cours. Il rassemble différents calculs-type de solubilité classés par difficulté croissante.

- Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans l'eau pure.
Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$
- Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$
- Calculer la solubilité de l'acétate d'argent dans l'eau pure.
Données : $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- Calculer la solubilité du carbonate de plomb dans l'eau pure.
Données : $K_s(\text{PbCO}_3) = 1,5 \cdot 10^{-13}$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- Calculer la solubilité du carbonate de calcium (calcaire) dans l'eau pure.
Données : $\text{p}K_s(\text{CaCO}_3) = 8,3$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- Calculer la solubilité de l'acétate d'argent dans une solution d'acide nitrique de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Données : $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- Calculer la solubilité du sulfure de manganèse dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Données : $\text{p}K_s(\text{MnS}) = 9,6$; $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $\text{p}K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9$
- Calculer la solubilité de l'hydroxyde de cadmium dans l'eau pure, puis dans une solution d'ammoniac molaire ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
Données : $\text{p}K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 14,0$; $\log \beta([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7,0$; $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

16 LE ZINC (II) EN SOLUTION AQUEUSE

Cet exercice est un grand classique. Connaître le comportement d'un cation métallique en solution aqueuse est essentiel en hydrométallurgie, afin de connaître le pH à choisir selon que l'on veut l'avoir en solution (pour une électrolyse ultérieure conduisant à l'obtention du métal) ou au contraire le précipiter, s'il s'agit d'une impureté à éliminer.

- 1) On introduit $n = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions Zn^{2+} dans 1,00 L d'eau. Étudier la solubilité s de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ en fonction du pH. Représenter la courbe $\log s = f(\text{pH})$.

Le terme « solubilité » est à comprendre dans cette question comme la « concentration totale en zinc(II) dissous ». Le zinc(II) peut ici être dissous sous deux formes : l'ion Zn^{2+} libre et le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (ion zincate). Commencer par tracer le diagramme de prédominance de ce couple de complexation en fonction du pH...

- 2) Calculer la solubilité de $Zn(OH)_2$ dans l'eau pure.

Données :

$$pK_s(Zn(OH)_2) = 16,4 ; \log \beta([Zn(OH)_4]^{2-}) = 15,4$$

17 TITRAGE D'UNE SOLUTION D'IONS CHLORURE PAR LA MÉTHODE DE MOHR

Exemple d'utilisation d'un précipité en tant qu'indicateur coloré.

On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.

Afin de vérifier la valeur de C_0 , cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 0,0250$ mol·L⁻¹.

- 1) Écrire la réaction de titrage.
- 2) Sachant qu'une goutte délivrée par une burette a environ un volume d'1/20^{ème} de millilitre, la réaction de titrage débute-t-elle dès la première goutte de nitrate d'argent versé ?
- 3) Calculer le volume équivalent V_e .

Afin de détecter expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes de solution incolore de chromate de sodium Na_2CrO_4 .

- 4) Sachant que les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent, calculer la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité rouge se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de détecter celle-ci avec précision.
- 5) En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisait au début du titrage une concentration $10 \times C_2$ de chromate de sodium ? une concentration $C_2/10$? Commenter.

Données :

$$AgCl : pK_s = 9,8 ; Ag_2CrO_4 : pK_s' = 12,0$$

18 TITRAGE ET SÉPARATION D'UN MÉLANGE D'HALOGÉNURES

Ce titrage sera réalisé expérimentalement en TP au chapitre suivant, lorsqu'on disposera de la méthode potentiométrique pour le suivi de pAg.

On dispose dans un bécher d'un volume $V_0 = 100$ mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium $C_1 = 0,100$ mol·L⁻¹ et de bromure de sodium $C_2 = 0,200$ mol·L⁻¹.

On dispose d'autre part d'une solution de nitrate d'argent $C = 1,00$ mol·L⁻¹ dans une burette de 50 mL.

- 1) Tracer les domaines d'existence des précipités $AgCl$ et $AgBr$ en fonction de pAg pour les concentrations C_1 en Cl^- et C_2 en Br^- .
- 2) Décrire les phénomènes qui se produisent lorsqu'on introduit progressivement le nitrate d'argent de la burette dans le bécher. Simuler la courbe $pAg = f(V)$ au cours de cette addition. En déduire que cette opération pourrait être utilisée pour déterminer les concentrations C_1 et C_2 si elles étaient inconnues.
- 3) Peut-on récupérer un précipité absolument pur ? Lequel ? Pour quel volume de nitrate d'argent versé ? Quel est le rendement maximal théorique en ce précipité pur ?

Données :

$$AgCl : pK_{s1} = 9,8 ; AgBr : pK_{s2} = 12,3$$

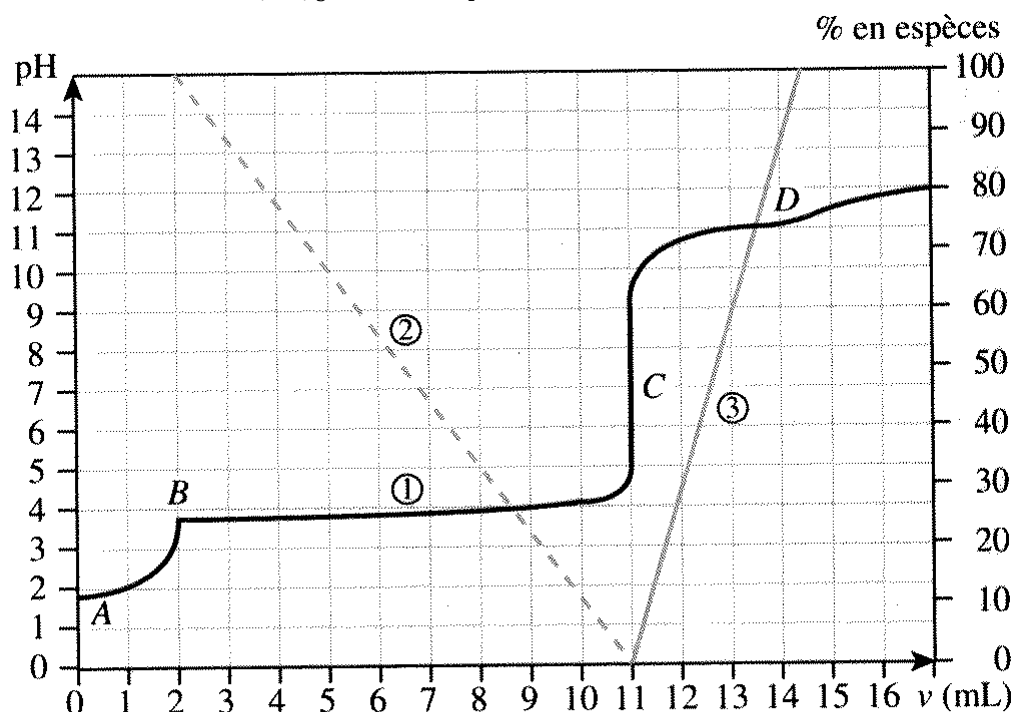
19 TITRAGE D'UNE SOLUTION ACIDIFIÉE D'ALUMINIUM (III)

Les réactions de titrage sont ici des réactions acido-basiques, de complexation et de précipitation ! Pour s'y retrouver, repérer immédiatement un point crucial : le point anguleux B...

Le document ci-après donne les graphes obtenus par simulation du dosage de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et du chlorure d'aluminium à la concentration C_2 par une solution de soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les courbes tracées représentent $\text{pH} = f(V)$ et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est à dire Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

- 1) Identifier chacune des courbes.
Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation chimique de la réaction de titrage qui se produit.
- 2) En déduire C_1 et C_2 .
- 3) Déterminer $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$ et $\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-)$ à partir de points, pris l'un sur la portion BC, l'autre sur la portion CD.
- 4) Calculer la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans l'eau pure.



Chapitre 4

20 NOMBRES D'OXYDATION

Pour chacune des espèces suivantes, établir la représentation de Lewis, donner la géométrie par la méthode VSEPR et déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes :

ClO_4^- ; Cl_2O ; SO_3^{2-} ; SO_2Cl_2 ; MnO_4^- ; Mn_2O_7 (où un atome d'oxygène assure la liaison entre deux atomes de manganèse).

Déterminer si les couples suivants sont des couples acido-basiques ou d'oxydoréduction : $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2\text{O}$; $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_3^{2-}$; $\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{MnO}_4^-$.

21 RÉACTIONS REDOX EN MILIEU ACIDE

Il s'agit d'équilibrer des équations chimiques d'oxydoréduction en utilisant la particule H^+ s'il est nécessaire d'équilibrer en hydrogène (I). Les équations chimiques obtenues permettront de réaliser des bilans de matière en milieu aqueux acide, c'est-à-dire lorsque H^+ (H_3O^+) est consommé ou produit dans des concentrations usuelles d'espèces majoritaires.

Par ailleurs, les potentiels standard $E^0(Ox/Red)$ étant toujours définis à $pH = 0,0$, il faut toujours équilibrer avec H^+ une demi-équation électronique lorsqu'on va l'utiliser pour appliquer la formule de Nernst.

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes, qui se produisent en milieu acide :

- 1) $HBrO + Br^- = Br_2$
- 2) $C_2H_5OH + MnO_4^- = CH_3COOH + Mn^{2+}$
- 3) $Cr_2O_7^{2-} + I^- = Cr^{3+} + I_3^-$
- 4) $IO_4^- + H_2O_2 = I_3^- + O_2$
- 5) $HNO_2 + I^- = NO + I_3^-$
- 6) $HgS + NO_3^- + Cl^- = HgCl_2 + NO + S$

22 RÉACTIONS REDOX EN MILIEU BASIQUE

Cette fois, on demande d'utiliser la particule HO^- pour équilibrer. Les équations chimiques obtenues permettront de réaliser des bilans de matière en milieu aqueux basique, c'est-à-dire lorsque HO^- est consommé ou produit dans des concentrations usuelles d'espèces majoritaires.

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes, qui se produisent en milieu basique :

- 1) $Fe(OH)_2 + Pb^{2+} = Fe(OH)_3 + Pb$
- 2) $[CuT_2]^{2-} + CH_3CHO = Cu_2O + T^{2-} + CH_3COO^-$, où T^{2-} représente l'ion tartrate
- 3) $BrO_3^- + F_2 = BrO_4^- + F^-$
- 4) $MnO_4^- + MnO_2 = MnO_4^{2-}$
- 5) $I_2 + H_2AsO_3^- = I^- + HAsO_4^{2-}$
- 6) $ClO_2 + C + Ca^{2+} = ClO_2^- + CaCO_3$

23 ÉTUDE D'UNE PILE

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le compartiment de gauche a un volume $V = 100 \text{ mL}$; celui de droite $V' = 250 \text{ mL}$.

- 1) Déterminer la force électromotrice de cette pile. Écrire la réaction de fonctionnement.
- 2) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

Données :

$$Zn^{2+}/Zn : E_1^0 = -0,76 \text{ V} ; Ag^+/Ag : E_2^0 = +0,80 \text{ V}$$

24 ÉTUDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE AU MÉTHANOL

On constitue une pile en solution aqueuse dans laquelle le méthanol liquide est dissous dans l'eau. Il est oxydé en dioxyde de carbone gazeux à l'une des électrodes, tandis que le dioxygène gazeux est réduit en eau à l'autre. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide phosphorique.

Les deux électrodes sont séparées par une membrane poreuse, que l'on supposera imperméable au méthanol mais perméable à l'acide phosphorique.

- 1) Proposer un matériau pour les électrodes. Justifier.
- 2) Faire un schéma de cette pile en justifiant, vues les données, la polarité des électrodes. Donner le nom des électrodes et le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
- 3) Donner une représentation conventionnelle de cette pile.
- 4) Lorsque la pile débite, écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode, ainsi que la réaction d'oxydoréduction globale de fonctionnement.
- 5) Donner l'expression littérale du potentiel de chaque électrode.
Les gaz seront supposés parfaits et les solutions suffisamment diluées.
- 6) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile en fonction des potentiels standard des couples (relation à démontrer).
- 7) La pile débite un courant de 50 mA pendant 2 heures. Quelle masse de méthanol a été consommée ?
- 8) Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque. Écrire cette demi-réaction d'oxydoréduction. Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommée ?
- 9) Un second problème est le passage du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. En quoi ce passage est-il gênant ?

Données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

On note : $e^0 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 25°C

25 MÉDIAMUTATION DU MANGANÈSE

- 1) Calculer les potentiels des frontières de stabilité des espèces stables du manganèse à $\text{pH} = 0$. S'agit-il de frontières d'existence ou de prédominance ? Tracer le diagramme.
- 2) Déterminer la valeur du potentiel standard $E_3^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$.
- 3) On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de manganèse et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium toutes deux à $C_1 = C_2 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à $\text{pH}=0$.

Données :

$E_1^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$; $E_2^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$; $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

26 MÉLANGES D'OXYDANTS ET DE RÉDUCTEURS D'ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES

Quelques mélanges d'oxydants et de réducteurs. La méthode est toujours la même... vue depuis le chapitre 2 ! N'oubliez pas de commencer par tracer les diagrammes de prédominance ou existence pour chaque élément (cobalt, chrome et cérium).

Calculer le potentiel de Nernst à l'équilibre pour chacun des mélanges suivants :

- 1) 0,10 mole de chrome métal, 0,10 mole de cobalt métal, 0,80 mole d'ions Ce^{4+} dans un volume de solution de 1,00 L.
- 2) 0,10 mole de chrome métal, 0,10 mole de cobalt métal, 0,45 mole d'ions Ce^{4+} dans un volume de solution de 1,00 L.

Données :

i	1	2	3	4	5
Couple i	Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$
E_i^0/V	-0,28	+1,92	-0,91	-0,41	+1,72

27 MÉLANGES PROCHES DE L'ÉQUILIBRE

La simple échelle des potentiels standard permet de voir qu'apparemment il ne se passe rien quand on réalise les mélanges suivants ! Quel potentiel d'électrode prendrait alors un fil de platine plongé dans ces solutions ?

Calculer le potentiel de Nernst des mélanges suivants, et les concentrations à l'équilibre :

- 1) $\text{Cr}^{3+} : 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + \text{Hg}_2^{2+} : 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 2) $\text{I}_2 : 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + \text{Br}^- : 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

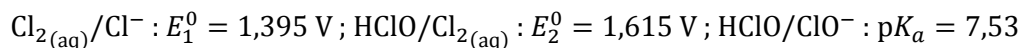
i	1	2	3	4
Couple i	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-$	$\text{Br}_{2\text{aq}}/\text{Br}^-$
E_i^0/V	-0,41	+0,91	+0,61	+1,09

28 SYSTÈMES DU CHLORE

Médiamutation ou dismutation ? Tout dépend du pH !

- 1) Dans une solution aqueuse tamponnée à pH = 2,0, on introduit HClO à $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et Cl_2 à $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écrire la réaction d'oxydoréduction se produisant. Calculer sa constante d'équilibre. Calculer les concentrations et le potentiel de Nernst à l'équilibre.
- 2) Mêmes questions dans une solution de pH initial égal à 2,0, non tamponnée.
- 3) Mêmes questions dans une solution non tamponnée, de pH initial égal à 13,3 (par apport d'une concentration $C_0 = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de soude).

Données :



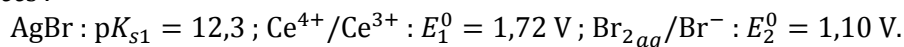
29 SOLUBILITÉ DU BROMURE D'ARGENT EN PRÉSENCE DE CÉRIUM (IV)

Où l'on mêle précipitation et oxydoréduction...

Revoir l'exercice « Calculs de solubilités » pour trouver les analogies avec les situations déjà rencontrées.

Calculer la solubilité de AgBr dans l'eau pure, puis dans une solution de Ce^{4+} $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

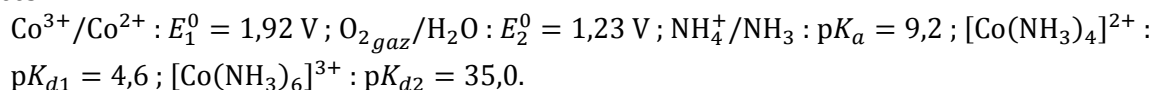


30 COUPLES DU COBALT DANS L'AMMONIAC

Cette fois, on mêle oxydoréduction, acido-basicité et complexation !

- 1) Calculer le potentiel standard apparent du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ dans une solution aqueuse assez concentrée d'ammoniac, en fonction de $p\text{NH}_3$.
- 2) Que se passe-t-il quand on soumet, à l'action de l'oxygène de l'air une solution à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en hexaammincobalt (III) et en tétraammincobalt (II) dans NH_3 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Données :



31 DÉTERMINATION D'UN PRODUIT DE SOLUBILITÉ PAR POTENTIOMÉTRIE

On réalise une pile de la manière suivante :

Deux électrodes d'argent plongent dans deux béchers et sont reliés par un millivoltmètre. Entre les deux béchers se trouve un pont salin contenant une solution gélifiée de nitrate d'ammonium.

Dans le bécher de gauche (bécher 1), on introduit 25 mL de chlorure de potassium de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ainsi qu'une goutte de solution très diluée de nitrate d'argent. On observe un léger trouble blanchâtre.

Dans le bécher de droite (bécher 2), on introduit 25 mL de nitrate d'argent de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La tension lue sur le millivoltmètre est alors de $E = +298 \text{ mV}$.

- 1) Exprimer le potentiel d'oxydoréduction d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration C .
- 2) Quel est le rôle du pont salin dans la pile ?
- 3) Donner la représentation conventionnelle de cette pile.
- 4) Calculer la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent à 25°C .
- 5) Déterminer $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag})$; conclure.

Donnée : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

32 TITRAGE REDOX SUIVI PAR POTENTIOMÉTRIE

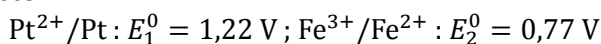
On dispose d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de Pt^{2+} de concentration C_0 .

On ajoute, petit à petit, au moyen d'une burette, du nitrate ferreux $C = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le pH est maintenu constamment égal à 0.

- 1) Pourquoi doit-on maintenir le pH à 0 pendant ce titrage ?
- 2) Donner les expressions $E = f(V)$ où E est le potentiel de Nernst de la solution et V le volume de la solution ferreuse versée (exprimé en mL) pour $V \in [0; 2]$. Tracer la courbe correspondante. On prendra $C_0 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour cette simulation.
- 3) Proposer un montage expérimental pour suivre ce titrage par potentiométrie.
- 4) À la place d'un suivi potentiométrique, proposer une méthode de détection de l'équivalence au moyen d'un indicateur coloré (à choisir dans le tableau ci-dessous).

Données :



Indicateurs colorés redox :

Nom	E^0 (volts)	couleur Ox	couleur Red
5-nitroferroïne	1,25	bleu	rouge-violet
ferroïne	1,06	bleu	rouge
5,6-diméthylferroïne	0,97	bleu	rouge
diphénylamine	0,76	violet	incolore
2,6-dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

33 TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE D'UNE SOLUTION DE CYANURE

Une solution concentrée de nitrate d'argent est progressivement ajoutée à un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de cyanure de potassium de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On néglige la dilution et on appelle n la quantité de matière d'ions Ag^+ ajoutés.

Soit E le potentiel, par rapport à une électrode standard à hydrogène, d'une électrode d'argent plongeant dans la solution lors du dosage.

- 1) Écrire les équations-bilan des deux réactions qui se produisent successivement.
- 2) Le graphe $E = f(n)$ présente deux variations brusques ; déterminer les valeurs de n correspondantes, soit n_1 et n_2 .
- 3) Établir les relations $E = f(n)$ dans les trois domaines : $0 < n < n_1$; $n_1 < n < n_2$ et $n > n_2$.
- 4) Calculer E pour $n = n_1$ et $n = n_2$.
- 5) Tracer la courbe $E = f(n)$ sur papier millimétré.

Données :

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ;$$

$$\text{p}K_s(\text{AgCN}) = 15,9 ;$$

$$\log \beta_2([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 20,7.$$

PROBLÈMES

1 PRÉPARATION D'UNE SOLUTION DE GLYCINATE

Première partie

L'ion méthanolate CH_3O^- est une base **forte** dans l'eau, alors que l'ion méthanoate HCOO^- est une base **faible**. Le $\text{p}K_a$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ est de 3,8.

- 1) Écrire les ions méthanolate et méthanoate selon Lewis, et proposer une interprétation à cette différence de basicité.
- 2) Que peut-on dire du $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$?
- 3) On dissout du méthanolate de sodium CH_3ONa dans de l'eau, de telle sorte que la concentration apportée soit de $C = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution obtenue ? Le pH serait-il différent si on dissolvait de l'hydroxyde de sodium NaOH à la même concentration ? Comment appelle-t-on l'effet ainsi mis en évidence ?
- 4) On dissout maintenant du méthanoate de sodium HCOONa dans de l'eau, à la concentration apportée $C = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Écrire l'équation chimique de la réaction se produisant entre l'ion méthanoate et l'eau et calculer sa constante d'équilibre.
Calculer le plus simplement possible toutes les concentrations à l'équilibre et le pH de la solution obtenue.

Deuxième partie

La glycine est un acide aminé, de formule semi-développée $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, nommé acide 2-aminopropanoïque. Sa masse molaire est de $M = 75,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les acides aminés tels la glycine possèdent :

- une fonction **acide** (acide carboxylique $\text{R} - \text{COOH}$), de $\text{p}K_a$ voisin de 3 (proche de celui de l'acide méthanoïque vu dans la partie précédente) ;
 - une fonction **basique** (amine $\text{R}' - \text{NH}_2$), dont le $\text{p}K_a$ du couple ammonium/amine est voisin de 10.
- 5) Montrer que la forme $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ de la glycine n'existe en réalité quasiment pas en solution aqueuse, car la molécule se transforme selon une réaction acido-basique intramoléculaire quasi-totale en une espèce appelée zwitterion, dont on écrira la formule semi-développée.
Ce zwitterion sera noté AH^\pm dans la suite du problème.

Les valeurs précises des $\text{p}K_a$ des couples de la glycine en solution aqueuse sont les suivantes :

- $\text{p}K_1 = 2,4$ pour le couple $\text{AH}_2^+/\text{AH}^\pm$;
 - $\text{p}K_2 = 9,8$ pour le couple AH^\pm/A^- .
- 6) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la glycine en solution aqueuse. Préciser les formules semi-développées des ions AH_2^+ et A^- .

On constitue une solution aqueuse en introduisant $m = 100,0$ mg de glycine dans une fiole jaugée de $V_1 = 100$ mL. On complète au trait de jauge en agitant régulièrement la solution. Cette solution est versée dans un becher, puis on ajoute $V_2 = 10$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_2 = 0,200$ mol \cdot L $^{-1}$.

- 7) Calculer les concentrations apportées de glycine AH^\pm et d'ions hydroxyde HO^- dans le mélange ainsi réalisé.
- 8) Le mélange est agité jusqu'à atteindre son état d'équilibre. Déterminer alors les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre (AH_2^+ , AH^\pm , A^- , H_3O^+ , HO^- , Na^+), en expliquant le raisonnement. Quel est le pH de ce mélange ?
- 9) Dans cette solution, on admet couramment que l'intégralité de la glycine se retrouve sous forme d'ion glycinate A^- . Quelle est ici, en %, la validité d'une telle approximation ?

2 COMPLEXATION PAR UNE CYCLODEXTRINE

Une cyclodextrine est un oligomère cyclique de glucose, formé lors de l'action de certaines enzymes sur l'amidon. Il existe trois cyclodextrines naturelles dont l' α -cyclodextrine, qui comporte six unités glucose, représentée sur la figure 1 ci-dessous :

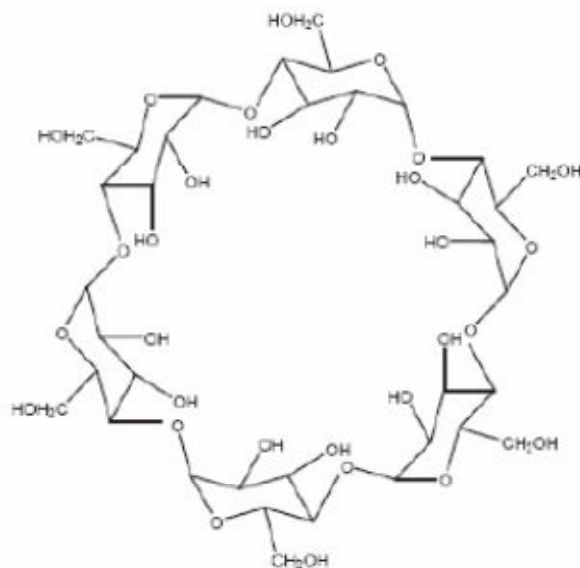


Figure 1 – α cyclodextrine

C'est l'existence d'une cavité qui fait tout l'intérêt des cyclodextrines en chimie. En effet, cela permet de faire interagir avec elles différents substrats, le plus souvent des molécules organiques aromatiques, pour former des complexes d'inclusion, dits aussi complexes « hôte-invité ». Les substrats se lient à l'intérieur de la cavité de façon non covalente.

- 1) Quels types de liaisons non covalentes peuvent se former ? Quelle est l'énergie typique de ces liaisons ? Quelle est l'énergie typique d'une liaison covalente ?

Hernandez-Benito et collaborateurs ont étudié l'équilibre de complexation de l'acide 3-méthyl-5-(4-sulfophénylazo)salicylique (noté **S** par la suite) par l' α -cyclodextrine (notée **C** par la suite), par spectrophotométrie d'absorption UV-visible, équilibre d'équation :



Quatre solutions de substrat **S** et d' α -cyclodextrine **C** à différentes concentrations ont été préparées et on a enregistré leur spectre d'absorption UV-visible. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 2 suivante :

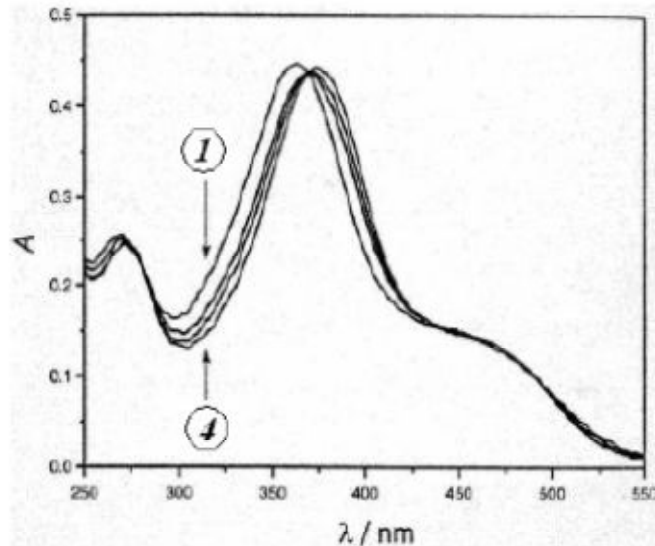


Figure 2 - Spectres d'absorption UV-visible pour le substrat S en solution aqueuse
 Les solutions (① à ④, du haut vers le bas au niveau des flèches) contiennent :
 $[S]_0 = 3,338 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (identique pour toutes les solutions) ;
 $[C]_0 = 0 ; 8,350 \cdot 10^{-4} ; 3,340 \cdot 10^{-3} ; 6,680 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 2) On note A l'absorbance de la solution étudiée. Comment nomme-t-on l'appareil utilisé pour mesurer A ? Rappeler la définition de A par rapport aux grandeurs effectivement mesurées par l'appareil.
- 3) Rappeler la loi de Beer-Lambert, en précisant les noms et les unités des grandeurs qui y apparaissent.
- 4) L'acide 3-méthyl-5-(4-sulphénylazo)salicylique **S** est utilisé comme teinture textile en raison de sa couleur vive. Déterminer cette couleur à l'aide des spectres des solutions.
- 5) Exprimer K_f , constante de formation du complexe **CS**, en fonction des concentrations de **C**, **S** et **CS** à l'équilibre.

On note respectivement $[C]_0$ et $[S]_0$ les concentrations initiales en α -cyclodextrine et en substrat, et x l'avancement volumique de la réaction. La concentration initiale en complexe, $[CS]_0$, est nulle. On travaille dans des conditions expérimentales telles que :

$$[C]_0 \gg [S]_0 \text{ et } [C]_0[S]_0 \gg x^2$$

- 6) À une longueur d'onde donnée, on note $\Delta A = A - A_0$, avec A_0 l'absorbance à l'instant initial, A l'absorbance à l'équilibre, et on désigne par ℓ la longueur optique de la cuve utilisée pour la mesure. Sachant que, dans une solution renfermant du complexe, toutes les espèces peuvent a priori absorber, montrer que l'on a :

$$\Delta A = \ell \cdot (\epsilon_{CS} - \epsilon_S - \epsilon_C) \cdot x = \ell \cdot \Delta\epsilon \cdot x$$

- 7) En déduire la relation suivante :

$$\frac{[C]_0[S]_0}{\Delta A} = \frac{c^0}{K_f \ell \Delta\epsilon} + \frac{[C]_0}{\ell \Delta\epsilon}$$

- 8) Comment peut-on déterminer graphiquement la valeur de K_f ?
- 9) Déterminer K_f , à l'aide des valeurs du tableau ci-dessous, mesurées à 360 nm. On rappelle que $[S]_0 = 3,338 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$10^3 \cdot [C]_0 / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,276	0,483	0,690	0,966	1,380	1,932	2,760
$10^2 \cdot \Delta A$	-1,624	-2,075	-2,632	-2,905	-2,765	-2,902	-3,316

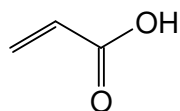
3 ÉTUDE DE L'ACIDE ACRYLIQUE

Données

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

C : 12,0 O : 16,0 H : 1,0 Na : 23,0

L'acide acrylique, dont la structure est donnée ci-dessous, est un monomère utilisé, entre autres, dans l'élaboration de polymères aux propriétés adhésives.



acide acrylique

On s'intéresse dans ce problème au dosage acido-basique de l'acide acrylique en solution aqueuse qui, par la suite, sera noté plus simplement AH. Sa base conjuguée, l'ion acrylate, sera notée A^- .

1) Donner le nom de l'acide acrylique en nomenclature systématique.

Une solution d'acide acrylique est préparée en dissolvant une masse $m_0 = 9,00$ g de ce composé dans de l'eau distillée. Le volume final de la solution est égale à $V_0 = 200,0$ mL.

La solution titrante est préparée en dissolvant une masse $m_1 = 2,00$ g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans de l'eau distillée, pour un volume final de $V_1 = 1,00$ L.

Étalonnage de la solution titrante

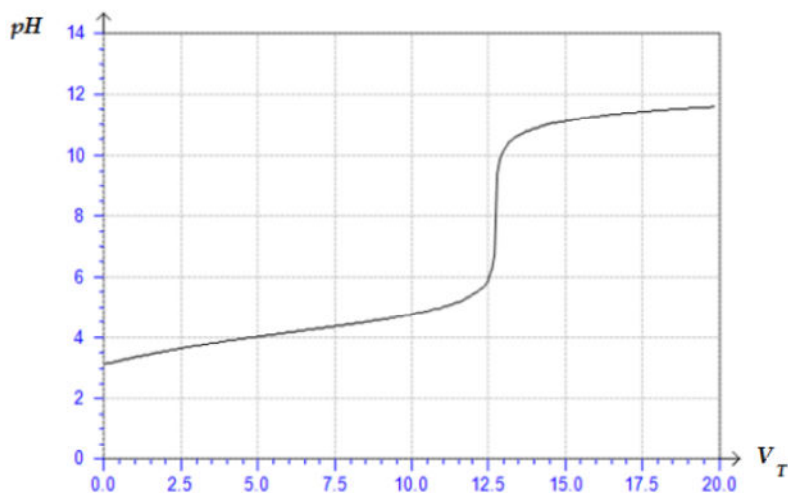
L'hydroxyde de sodium en pastilles n'est cependant pas totalement pur et, avant emploi, la solution titrante doit être étalonnée à l'aide d'un étalon primaire acide conservé au laboratoire. L'un des meilleurs choix est l'hydrogénodiiodate de potassium, acide fort existant sous forme de cristaux d'excellente pureté, de formule brute $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, de masse molaire $M_{ET} = 3,09 \cdot 10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une masse $m_{ET} = 387$ mg d'hydrogénodiiodate de potassium est dissoute dans un volume $V = 50$ mL d'eau distillée, et quelques gouttes d'indicateur acido-basique sont ajoutées. La solution ainsi obtenue est titrée par la solution d'hydroxyde de sodium juste après la préparation de celle-ci. Le changement de couleur de la solution titrée est observée pour un volume V_{E1} de titrant égal à 20,0 mL.

- 2) Quel est l'intérêt d'utiliser un étalon de grande masse molaire ? Quelles autres qualités doit posséder un étalon primaire ?
- 3) Calculer la valeur supposée C_1 de la concentration molaire en ions hydroxyde de la solution de titrage, à la préparation.
- 4) Déduire de l'étalonnage la valeur de la concentration molaire C_B réelle de la solution d'hydroxyde de sodium et la valeur du taux de pureté τ des pastilles de soude utilisées.
- 5) Quel est le pH de cette solution de soude ?

Dosage de la solution d'acide acrylique

La solution d'hydroxyde de sodium ainsi étalonnée permet de doser la solution d'acide acrylique.

Avant dosage, la solution d'acide acrylique préparée au début de l'énoncé est diluée exactement vingt fois pour obtenir la solution (S). Une prise d'essai de volume $V_a = 20,0$ mL de la solution (S) est diluée dans 50 mL d'eau distillée, puis titrée par la solution étalonnée d'hydroxyde de sodium. Le titrage est suivi par pH-métrie (voir courbe ci-après). On note V_T le volume de solution titrante ajouté et V_E le volume versé à l'équivalence.

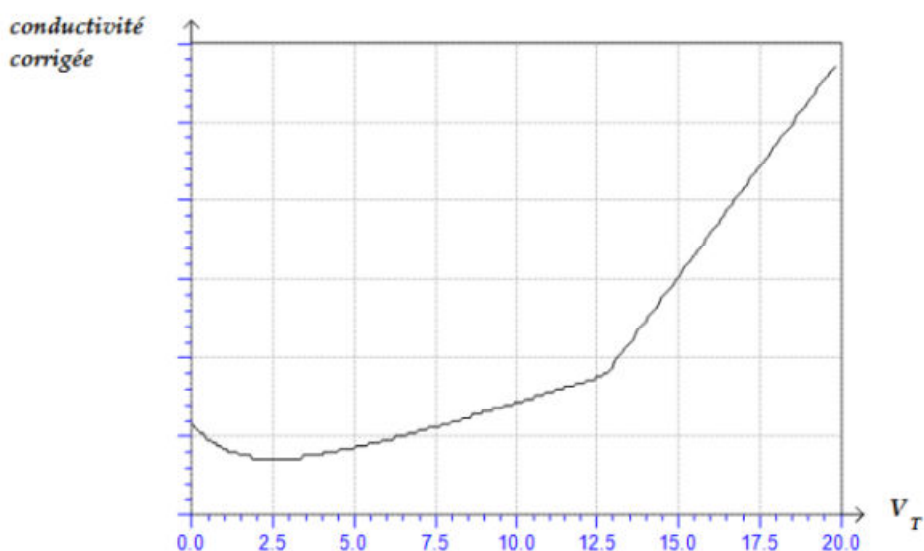


Courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$

- 6) Écrire l'équation de la réaction de titrage. Écrire un tableau d'avancement uniquement pour $V_T < V_E$ (la réaction étant considérée totale).
- 7) Citer deux méthodes permettant d'accéder à la valeur de V_E à partir de la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_T)$.
- 8) En supposant la transformation totale avant l'équivalence, montrer que la courbe $10^{-\text{pH}} \times (V_T)$ en fonction de V_T est une droite pour $V_T < V_E$.
- 9) En déduire une méthode de détermination de la valeur du $\text{p}K_a$ du couple HA/A^- et de la valeur de V_E (méthode de Gran).
- 10) À l'aide des points expérimentaux fournis dans le tableau ci-dessous, déterminer la valeur de K_a et de V_E .

V_T/mL	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
pH	3,7	3,9	4,0	4,2	4,3	4,4	4,6	4,8	5,0	5,4

- 11) La réaction de titrage est-elle bien totale ? La valeur de V_E est-elle celle attendue ?
- 12) Connaissant la constante d'acidité K_a , déterminer la composition précise et le pH de la solution d'acide acrylique dans le bécher avant le début du titrage (après l'ajout des 50 mL d'eau distillée).
- 13) Expliquer qualitativement l'allure de la courbe de conductivité corrigée obtenue expérimentalement.



Courbe de titrage $\sigma \times (V_i + V_T) = f(V_T)$

4 DOSAGES D'UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Première partie : dosage acido-basique direct

On souhaite effectuer le dosage de $V_0 = 50,0$ mL d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, par une solution de soude (hydroxyde de sodium) de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le dosage est suivi par pH-métrie.

La température est fixée à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

On admettra que la dilution est négligeable dans tout l'exercice, c'est-à-dire que le volume du bécher reste constant à $V_0 = 50,0$ mL.

L'acide phosphorique est un triacide, que l'on pourra noter H_3A et dont les pK_a sont les suivants : $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$ et $pK_3 = 12,4$.

- 1) Rappeler en quelques lignes le principe d'une mesure pH-métrique, les électrodes à utiliser et la procédure d'étalonnage.
- 2) Écrire l'équation chimique des réactions de titrage, notées (RT1), (RT2) et (RT3) et calculer leur constante d'équilibre.
- 3) Calculer les volumes équivalents théoriques V_{E1} , V_{E2} et V_{E3} .
- 4) À combien de sauts de pH marqués doit-on s'attendre ? Justifier la réponse sans faire de calcul.
- 5) Calculer le pH de la solution initiale.
- 6) Démontrer que l'on mesure $\text{pH} = pK_2 = 7,2$ à la demi-équivalence de (RT2), puis expliquer sans calcul pourquoi on ne mesure pas les autres pK_i aux deux autres demi-équivalences.
- 7) Calculer le pH *approximatif* de la solution en V_{E1} et V_{E2} . *Remarque : dans chacun des cas, le calcul précis du pH, par la méthode de la réaction prépondérante, nécessiterait la prise en compte de deux réactions peu avancées simultanément. On pourra ici admettre qu'on obtient une valeur approchée satisfaisante du pH en ne considérant que la réaction la plus avancée des deux.*
- 8) Tracer l'allure de la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ en plaçant tous les points particuliers déterminés précédemment (on donne, de plus, $\text{pH} = 11,9$ en $V = V_{E3}$).
Sur la courbe précédente (*utiliser des couleurs et une légende claire !*), tracer l'allure des courbes représentant l'évolution des quantités de matière des différentes formes de l'acide phosphorique n_{H_3A} , $n_{H_2A^-}$, $n_{HA^{2-}}$ et $n_{A^{3-}}$ dans le bécher au cours du titrage.

Deuxième partie : dosage en présence de l'ion Ag^+

L'ion Ag^+ forme avec l'ion phosphate $PO_4^{3-} = A^{3-}$ un sel peu soluble Ag_3PO_4 , de produit de solubilité $K_{s1} = 10^{-15,8}$.

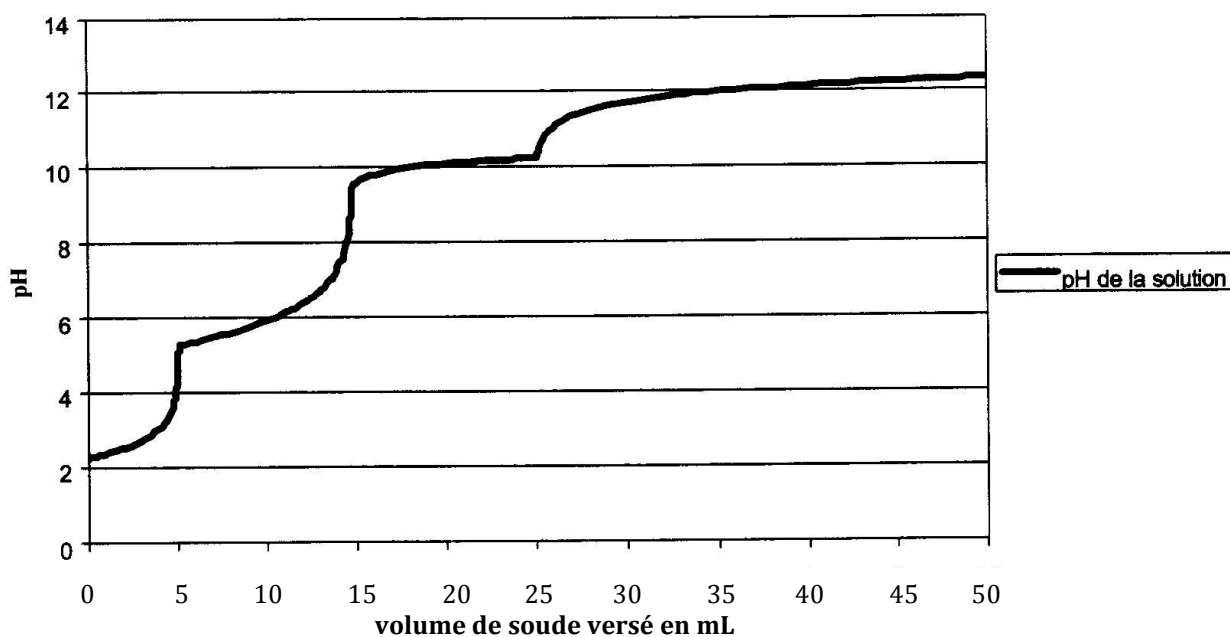
On cherche tout d'abord à déterminer la solubilité de Ag_3PO_4 dans l'eau pure.

- 9) Écrire les équations chimiques des réactions susceptibles de décrire au mieux la dissolution du phosphate d'argent solide dans l'eau pure.
- 10) À l'aide d'approximations clairement justifiées, déterminer la concentration des espèces prédominantes en solution suite à la dissolution et en déduire la solubilité du solide et le pH de la solution saturée ainsi obtenue.

On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 50,0$ mL d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant également du nitrate d'argent (sel entièrement dissous en ions Ag^+ et NO_3^-) à la concentration $C_1 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La figure ci-après représente l'évolution du pH au cours du titrage de la solution précédente par une solution de soude (hydroxyde de sodium) de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dosage de l'acide phosphorique par la soude en présence d'ions argent



- 11) En utilisant le pH initial lu graphiquement (ou la valeur calculée à la question 5), estimer l'ordre de grandeur de la concentration en ion phosphate $A^{3-} = PO_4^{3-}$.
En déduire que la solution est initialement limpide (absence du précipité de phosphate d'argent).
- 12) Écrire la réaction de titrage (RT1) se déroulant entre $V = 0$ et le saut de pH à $V_{E1} = 5,0$ mL. Ce saut de pH est interrompu par un point anguleux : interpréter.
- 13) Entre $V_{E1} = 5,0$ mL et $V_{E2} = 15,0$ mL on observe une augmentation de la quantité de précipité dans le bécher. Écrire la réaction de titrage (RT2) qui se produit sur cette portion.
Justifier les $V_{E2} - V_{E1} = 10,0$ mL de soude nécessaires pour cette réaction (RT2).

Le saut de pH observé à la fin de (RT2) est lui aussi interrompu par un point anguleux. Ceci peut s'interpréter par l'apparition d'un nouveau précipité d'hydroxyde d'argent $Ag(OH)$, plus stable que le précipité Ag_3PO_4 en présence d'un excès d'ions HO^- .

On donne : $K_s(Ag(OH)) = K_{s2} = 10^{-7,6}$.

- 14) Par lecture graphique du pH, estimer la concentration résiduelle en ions Ag^+ lorsque le précipité $Ag(OH)$ apparaît.
En déduire que la réaction (RT2) peut être considérée comme terminée lorsque la réaction de titrage suivante commence...
- 15) Écrire la réaction de titrage (RT3) qui se produit sur la portion entre $V_{E2} = 15,0$ mL et $V_{E3} = 25,0$ mL. Justifier les $V_{E3} - V_{E2} = 10,0$ mL nécessaires pour cette réaction (RT3).
- 16) Justifier le point anguleux observé en $V_{E3} = 25,0$ mL et interpréter l'allure de la courbe pH-métrique au-delà de ce point.

5 UTILISATION DU BORE DANS UN AGENT DE BLANCHIMENT

Les lessives classiques contiennent de nombreux agents de blanchiment, dont certains sont oxydants. Il s'agit le plus souvent de perborate de sodium tétrahydraté, de formule : $NaBO_3 \cdot 4 H_2O$. Ce composé est stable à température ambiante mais s'hydrolyse à $60^\circ C$ en libérant du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui est l'agent réel de blanchiment. C'est « l'oxygène actif » que vantent de nombreuses publicités.

- 1) Écrire le schéma de Lewis de l'ion perborate BO_3^- , en admettant le squelette linéaire $OBOO$.
- 2) Déterminer les nombres d'oxydation de chaque atome dans l'ion perborate.

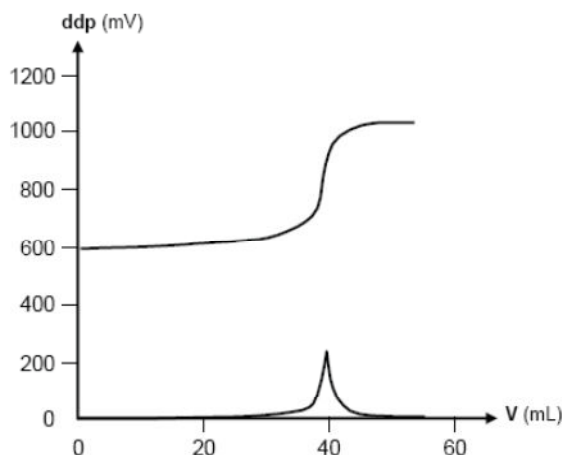
- 3) Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse décrite ci-dessus, conduisant à la formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , sachant qu'au cours de cette réaction, les ions BO_3^- sont réduits en ions BO_2^- .
- 4) Exprimer le potentiel de Nernst du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$. En déduire un diagramme de prédominance pour ce couple, en prenant pour convention de frontière $P_{\text{O}_2,fr} = P^0 = 1 \text{ bar}$ et $a_{\text{H}_2\text{O}_2,fr} = 1$. La valeur de la frontière sera donnée en fonction du pH.
- 5) De même, exprimer le potentiel de Nernst du couple $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}$ et tracer un diagramme de prédominance avec les mêmes conventions de frontière. La valeur de la frontière sera à nouveau donnée en fonction du pH.
- 6) En déduire le comportement du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, quel que soit le pH du milieu.

Dosage du perborate dans une lessive

Le perborate de sodium contenu dans une lessive en poudre libère du peroxyde d'hydrogène qui est dosé rapidement par un oxydant. Le protocole du dosage est le suivant :

- Dans un bécher de 150 mL, préparer une solution de lessive en dissolvant 2,00 g de cette lessive, pesés avec précision, dans 50 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite 5,0 mL d'acide sulfurique à la concentration $5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Chauffer le mélange à 60°C pendant 5 minutes.
- Suite au chauffage, le perborate donne quantitativement du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est titré rapidement par du sulfate de cérium (IV) acidifié, dont la concentration en ions Ce^{4+} est égale à $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par potentiométrie.

La courbe donnant la différence de potentiel aux bornes de deux électrodes judicieusement choisies en fonction du volume de sulfate de cérium (IV) ainsi que la courbe dérivée première sont représentées ci-dessous.



- 7) Écrire la réaction de titrage. Pourquoi ce titrage doit-il être fait rapidement ?
- 8) Établir l'expression de la constante d'équilibre K^0 de cette réaction de titrage à 298 K. La calculer et conclure.
- 9) Quelles électrodes peut-on proposer pour suivre ce titrage ? Faire un schéma du montage.
- 10) Justifier en quelques lignes l'allure de la courbe potentiométrique ci-dessus.
- 11) Utiliser cette courbe pour déterminer le pourcentage massique de perborate de sodium tétrahydraté présent dans cette lessive.

Données :

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

B : 10,8 ; O : 16,0 ; Na : 23,0

Potentiels standard à 298 K :

$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$: 0,00 V ; $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$: 1,23 V ; $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}$: 1,77 V ; $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$: 0,68 V ;

$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$: 1,71 V

Les gaz seront supposés parfaits et les solutions suffisamment diluées.

On ne tiendra pas compte de l'acidité de H_2O_2 .