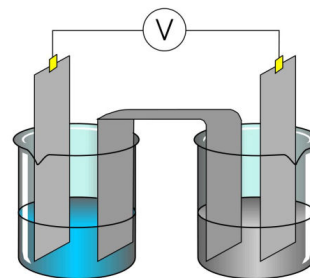


# ÉQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE

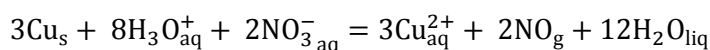


## EXERCICES

### 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , d'équation chimique :



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

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

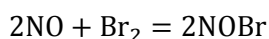
Un morceau de cuivre de 12 grammes est immergé dans la solution ( $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

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

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  $P_1 = 6000 \text{ Pa}$  dans un récipient de volume constant  $V = 2,000 \text{ L}$  initialement vide de l'oxyde d'azote NO initialement à la température  $T_1 = 300 \text{ K}$ .

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

Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

- 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  $\xi$  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

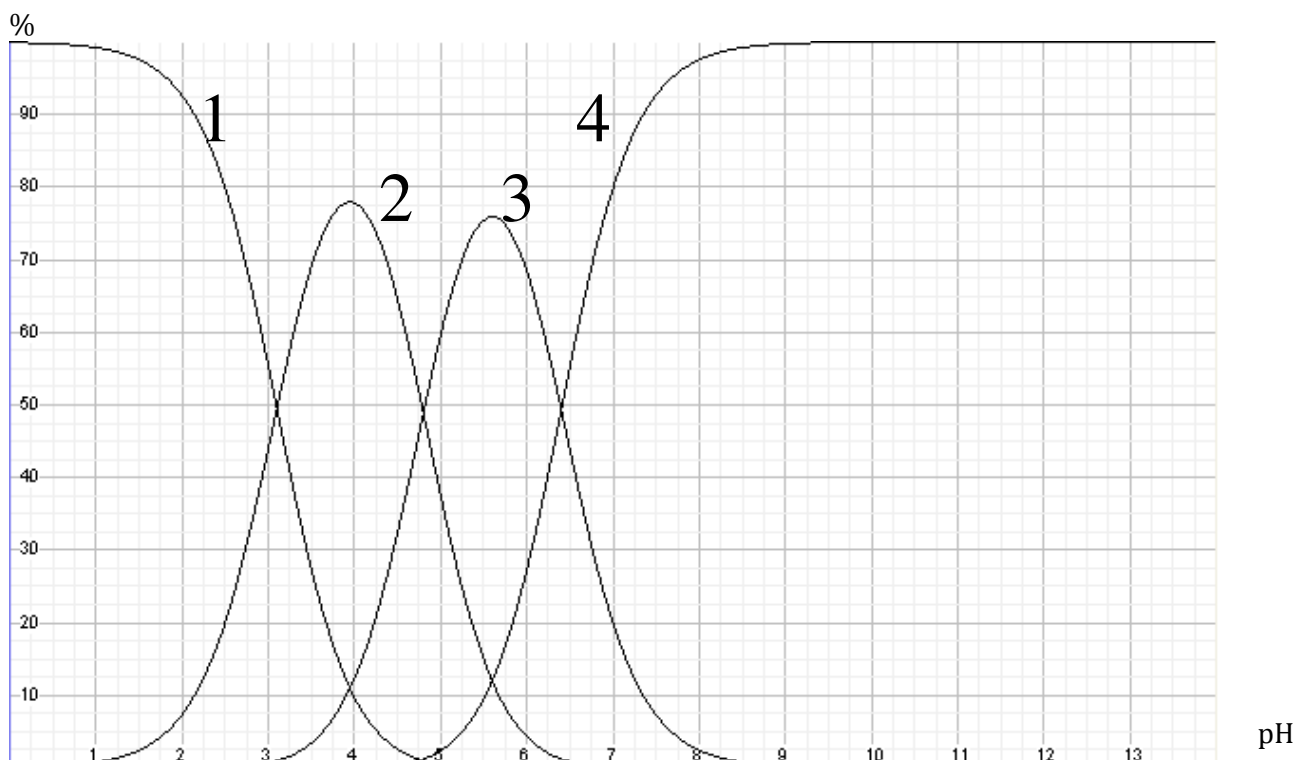
L'acide citrique de formule  $C_6H_8O_7$  est un triacide, que l'on notera  $H_3A$ . Son diagramme de répartition en fonction du pH est donné ci-après. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes  $pK_{a_i}$  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  $V_0 = 250$  mL de solution en dissolvant dans de l'eau distillée  $m_0 = 1,05$  g d'acide citrique monohydraté  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ . 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.

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

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

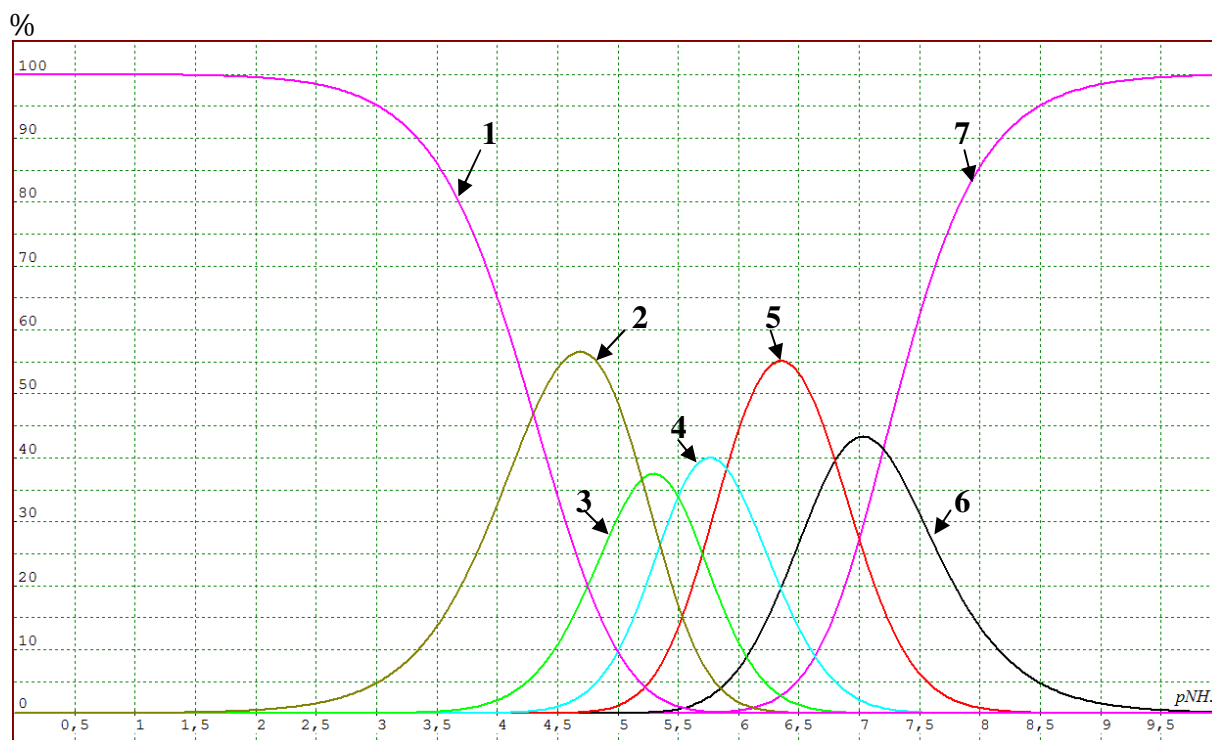


### 4 COMPLEXES ION COBALT (III) – AMMONIAC

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  $pNH_3 = -\log[NH_3]$ , 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  $\text{Co}^{3+}$  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  $pNH_3 = 3,5$ .  
On supposera que le volume reste inchangé  $V_0 = 1,00 \text{ L}$ , l'ammoniac étant apporté par une solution très concentrée.

## 5 ÉTUDE DU COUPLE $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

Après les questions classiques sur les diagrammes de prédominance et de répartition, cet exercice introduit les raisonnements essentiels que l'on retrouvera dans la plupart des problèmes sur les solutions aqueuses...

On donne :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$\text{Densité de l'acide acétique} : d = 1,05$$

$$\text{Masse molaire de l'acide acétique} : M = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 1) Tracer le diagramme de prédominance de l'acide acétique et de l'ion acétate en solution aqueuse en fonction du pH.
- 2) Construire le diagramme de répartition de l'acide acétique et de l'ion acétate en solution aqueuse en fonction du pH.

On déterminera pour cela l'équation des courbes donnant le pourcentage d'acide acétique et le pourcentage d'acétate en fonction du pH.

- 3) On constitue une solution aqueuse de la manière suivante : dans une fiole jaugée de  $V_0 = 500 \text{ mL}$  est introduit un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'acide acétique glacial (pur). On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.
- Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution.
  - Écrire l'équation chimique de mise en solution aqueuse de l'acide acétique.
  - En observant le diagramme de répartition, que peut-on déduire du résultat fourni par le papier pH ?
  - En déduire, par le calcul le plus simple possible, la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du pH avec un chiffre après la virgule.
- 4) À la solution précédente est ajouté un volume  $V_b = 100 \text{ mL}$  d'une solution de soude de concentration  $C_b = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution ?
  - Quelle est la concentration apportée d'hydroxyde de sodium ?
  - Écrire l'équation chimique de la réaction acido-basique entre la soude et l'acide acétique. Calculer sa constante d'équilibre ; conclure. Faire un bilan de concentrations en ne considérant que cette réaction.
  - Quelles sont les espèces majoritaires et minoritaires dans cette solution ? Justifier la réponse, qualitativement, puis numériquement.
  - Quelles sont les propriétés de la solution obtenue à l'équilibre ?

## 6 MÉLANGES D'ACIDES ET DE BASES

*Cet exercice prolonge le précédent en considérant des mélanges un peu plus complexes. La méthode est toujours la même ; l'essentiel est de trouver quelles espèces seront majoritaires et quelles espèces seront minoritaires à l'équilibre. Les diagrammes de prédominance sont une aide précieuse et doivent toujours être utilisés pour vérifier la cohérence du résultat final...*

### PREMIÈRE PARTIE : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

On prépare 200 mL de solution en dissolvant  $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de chlorure d'anilinium  $\text{PhNH}_3^+, \text{Cl}^-$  ( $\text{p}K_a = 4,5$ ) et  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de borate de sodium  $\text{Na}^+, \text{BO}_2^-$  ( $\text{p}K_a = 9,2$  pour  $\text{HBO}_2$ ).

- Tracer un diagramme de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples.
- Écrire l'équation chimique de la réaction acido-basique la plus favorable. Est-elle très avancée ? Faire un premier bilan en ne considérant que cette réaction.
- Écrire les équations chimiques de tous les autres équilibres envisageables dans la solution entre espèces maintenant présentes. Déterminer leur constante d'équilibre. Conclure.
- Déterminer la composition finale du système. En déduire le pH de la solution.

### DEUXIÈME PARTIE : Mélange de deux acides et d'une base forte

On prépare 1,00 L de solution en dissolvant :

- 0,10 mol de chlorure d'hydrogène HCl,
- 0,20 mol d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 0,35 mol d'hydroxyde de sodium NaOH.

On rappelle que HCl est un acide fort et NaOH une base forte.

L'acide sulfurique est un diacide, dont **seule la première acidité est forte**.

- Écrire les équations bilan de dissolution totale dans l'eau de ces différentes espèces, acides forts ou base forte. En déduire les **concentrations apportées** des différentes espèces jouant un rôle dans les équilibres acido-basiques de ce problème.
- $\text{HSO}_4^-$  est un acide faible. On donne :  $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$ . Tracer le diagramme de prédominance correspondant.
- Parmi les trois espèces apportées, quels sont l'acide le plus fort et la base la plus forte ? En déduire l'équation chimique de la réaction la plus favorable. Calculer sa constante d'équilibre et commenter. Faire le bilan de matière à l'issue de cette première réaction.

- 4) À l'issue de ce premier bilan, quels sont l'acide le plus fort et la base la plus forte ? En déduire l'équation chimique de la deuxième réaction prépondérante. Calculer sa constante d'équilibre et commenter. Faire le bilan de matière à l'issue de cette deuxième réaction.
- 5) La formule  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}\right)$  est-elle directement applicable aux concentrations obtenues à l'issue de la deuxième réaction quasi-totale ? Sinon, proposer une méthode pour déterminer le pH réel de la solution.

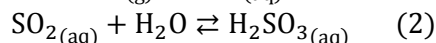
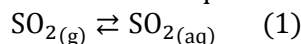
## 7 PLUIES ACIDES

L'eau de pluie est naturellement acide (pH voisin de 6), en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue l'une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

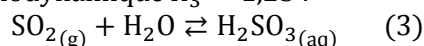
Pour modéliser l'effet de  $\text{SO}_2$  sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient à l'intérieur duquel est maintenue une pression constante de dioxyde de soufre gazeux égale à  $8,0 \cdot 10^{-8}$  bar.

$\text{SO}_2$  sera considéré comme un gaz parfait. La température est de  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Le dioxyde de soufre se dissout et s'hydrate selon les équilibres suivants :



Pour la commodité des calculs, les équilibres (1) et (2) sont regroupés et l'équilibre (3) résultant est caractérisé par sa constante thermodynamique  $K_3 = 1,25$  :



- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse.

Données :

$$\text{p}K_1 = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8 ; \text{p}K_2 = \text{p}K_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$$

- 2) Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme de prédominance précédent est assurément en concentration négligeable ?
- 3) En déduire l'équation chimique responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .
- 4) Déterminer à partir de l'équilibre (3) la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  à l'équilibre. Calculer alors le pH de la solution aqueuse.
- 5) Vérifier l'hypothèse formulée au 2).

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

L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  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  $V_0 = 100$  mL d'eau une quantité  $n_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$  mol de sulfate de manganèse (II) et une quantité  $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'oxalate de sodium.

## 9 COMPLEXATIONS COMPÉTITIVES DE L'ION THIOSULFATE

L'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  donne, avec l'ion  $\text{Ag}^+$ , 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  $\text{Hg}^{2+}$ , 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  $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $V_2 = 30,0$  mL de solution de thiosulfate de potassium à  $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- 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  $C_3 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution alors obtenue.

## Chapitre 3

### 10 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  $C_{\text{Cl}^-} = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

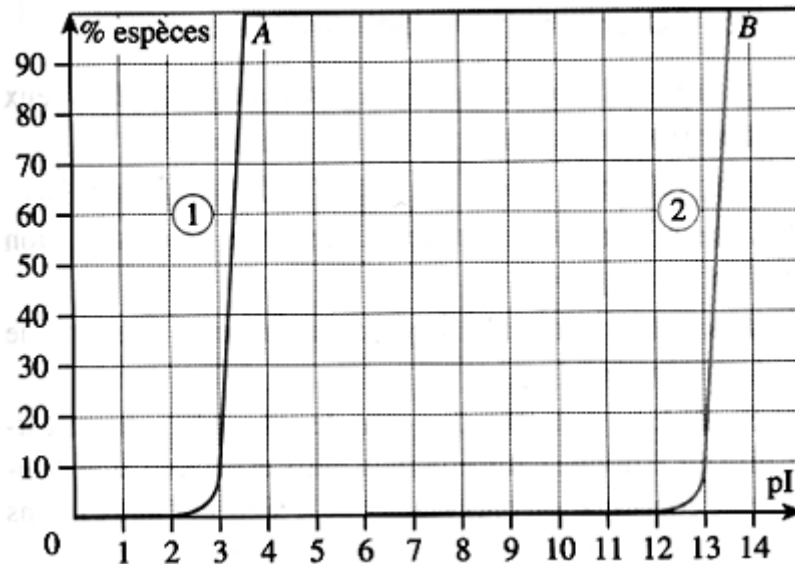
Sachant que le produit de solubilité du chlorure de plomb vaut  $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$ , déterminer l'état d'équilibre pour chacun des trois cas (solution limpide ou présence d'un précipité, concentration des ions).

### 11 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  $\text{Pb}^{2+}$  donnent un précipité jaune et les ions  $\text{Hg}^{2+}$  un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions  $\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , 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  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ .
  - c) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence des ions  $\text{Hg}^{2+}$  avec un précipité d'iodure de plomb.



## 12 CALCULS DE SOLUBILITÉS

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

- 1) Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans l'eau pure.  
Données :  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$  ;  $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$
- 2) 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 :  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$  ;  $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$
- 3) Calculer la solubilité de l'acétate d'argent dans l'eau pure.  
Données :  $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$  ;  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- 4) Calculer la solubilité du carbonate de plomb dans l'eau pure.  
Données :  $K_s(\text{PbCO}_3) = 1,5 \cdot 10^{-13}$  ;  $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- 5) Calculer la solubilité du carbonate de calcium (calcaire) dans l'eau pure.  
Données :  $\text{p}K_s(\text{CaCO}_3) = 8,3$  ;  $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- 6) 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 :  $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$  ;  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

## 13 SOLUBILITÉ DE L'ALUMINIUM (III)

L'aluminium (III) peut exister sous trois formes au contact d'une solution aqueuse :

- deux espèces dissoutes : l'ion  $\text{Al}^{3+}$  et le complexe  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (ion aluminate) ;
- un précipité éventuellement présent, de formule  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

La solubilité de l'aluminium (III) désigne ici la concentration totale en espèces dissoutes, à savoir :  
 $s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

On donne :

Constante de formation de  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  :  $\beta = 10^{35}$

Produit de solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  :  $K_s = 10^{-33}$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

- 1) En prenant pour abscisse le pH, tracer le diagramme de prédominance du couple de complexation entre  $\text{Al}^{3+}$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

Identifier le domaine de pH pour lequel  $[Al^{3+}] \gg [Al(OH)_4]^-$  et celui pour lequel  $[Al^{3+}] \ll [Al(OH)_4]^-$ .

2) Dans l'hypothèse où le précipité est présent, donner l'expression de la solubilité  $s$  en fonction uniquement de  $[H_3O^+] = h$  et des constantes thermodynamiques nécessaires.

3) Tracer le diagramme asymptotique  $ps = f(pH)$  dans chacun des domaines identifiés au 1 ( $[Al^{3+}] \gg [Al(OH)_4]^-$  et  $[Al^{3+}] \ll [Al(OH)_4]^-$ ).

4) Une solution acide (pH = 1,0) d'ions  $Al^{3+}$  à la concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , initialement limpide, est progressivement alcalinisée par addition d'une solution concentrée de soude (la dilution est négligeable). Décrire les phénomènes observés. Dans quel intervalle de pH observe-t-on la présence du précipité ?

## Chapitre 4

### 14 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 :  $ClO_4^-/Cl_2O$  ;  $SO_2Cl_2/SO_3^{2-}$  ;  $Mn_2O_7/MnO_4^-$ .

### 15 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)  $HgS + NO_3^- + Cl^- = HgCl_2 + NO + S$

### 16 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)  $ClO_2 + C + Ca^{2+} = ClO_2^- + CaCO_3$

## 17 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 :

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

## 18 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  $25^\circ\text{C}$

## 19 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  $\text{Ce}^{4+}$  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  $\text{Ce}^{4+}$  dans un volume de solution de 1,00 L.

Données :

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

## 20 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  $V_1 = 10,0$  mL de solution de sulfate de manganèse et  $V_2 = 10,0$  mL de solution de permanganate de potassium toutes deux à  $C_1 = C_2 = 0,100$  mol·L<sup>-1</sup>. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à  $\text{pH}=0$ .

Données :

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

## 21 SYSTÈMES DU CHLORE

Médiamutation ou dismutation ? Tout dépend du  $\text{pH}$  !

- 1) Dans une solution aqueuse tamponnée à  $\text{pH} = 2,0$ , on introduit  $\text{HClO}$  à  $0,050$  mol·L<sup>-1</sup> et  $\text{Cl}_2$  à  $0,050$  mol·L<sup>-1</sup>. 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 soude  $C_{\text{HO}^-} = 0,200$  mol·L<sup>-1</sup> ( $\text{pH}$  initial égal à 13,3), non tamponnée.

Données :

$$\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^- : E_1^0 = 1,395 \text{ V} ; \text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{aq})} : E_2^0 = 1,615 \text{ V} ; \text{HClO}/\text{ClO}^- : \text{p}K_a = 7,53$$

# Chapitre 5

## 22 TITRAGE SUIVI PAR POTENTIOMÉTRIE

On veut doser, en milieu très acide,  $V_0 = 100$  mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> par une solution de peroxydisulfate de potassium  $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$  de même concentration. Soit  $V$  le volume versé.

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes dans les espèces intervenant dans ce dosage, sachant que :
  - l'édifice  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est symétrique et que la liaison entre les deux atomes de soufre s'y fait par un pont peroxy  $\text{O} - \text{O}$  ;
  - dans l'édifice  $\text{SO}_4^{2-}$ , l'atome de soufre est central.
- 2) Écrire la réaction de dosage, calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- 3) Faire un schéma annoté du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.
- 4) Quel est le volume équivalent  $V_E$  ? Calculer le potentiel de la solution à l'équivalence théorique  $V = V_E$ .

- 5) Établir la relation entre le potentiel  $E$  et le volume  $V$  avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de  $E = f(V)$  après avoir déterminé les volumes  $V_1$  et  $V_2$  pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement  $E_1^0$  et  $E_2^0$ .
- 6) Parmi les indicateurs redox proposés ci-après, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus à 0,05 mL près ?

indicateur	Couleurs (Ox, Red)	$E^0/V$
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
Acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
Orthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitroorthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^0 = 0,77 \text{ V} ; E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E_2^0 = 2,01 \text{ V}$$

## 23 DOSAGE REDOX D'UN MÉLANGE COBALT (II) / FER (II)

On réalise deux dosages d'une solution  $S_0$  contenant des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , de concentrations  $C_{\text{Co}}$  et  $C_{\text{Fe}}$ . Le protocole expérimental est le suivant :

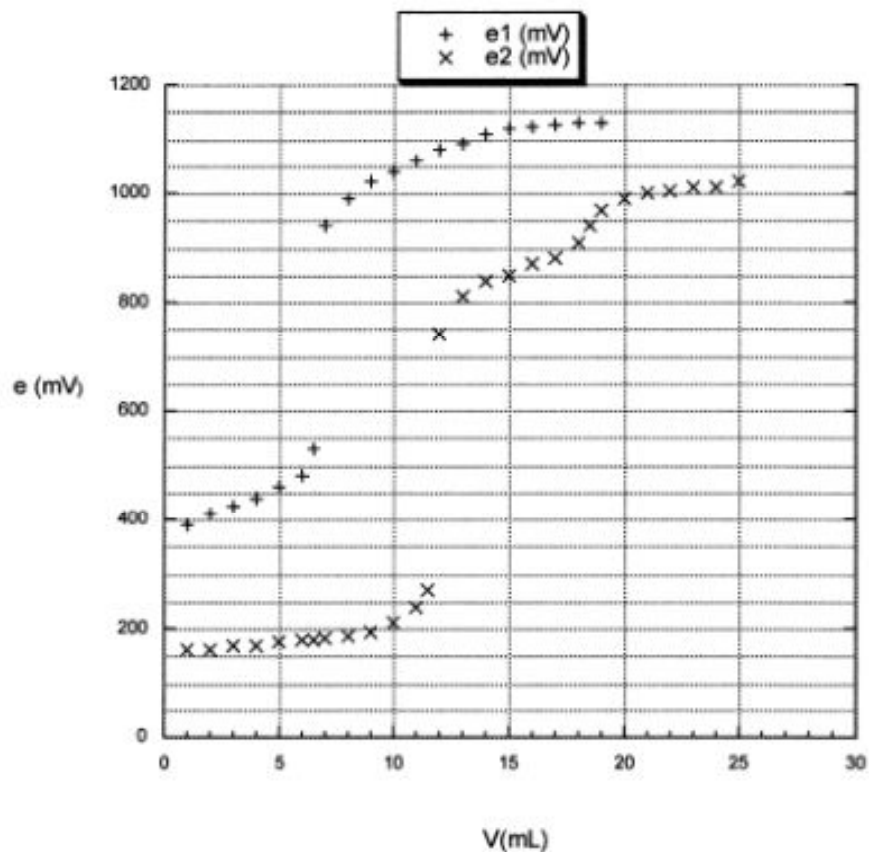
### Premier dosage

Placer dans un bécher 20,0 mL de la solution  $S_0$  ; ajouter 30,0 mL d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Mettre en place une électrode de platine et une électrode au calomel saturée, reliées au potentiomètre. Réaliser le dosage du mélange par une solution de cérium  $\text{Ce}^{4+}$  à la concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Tracer la courbe  $e_1 = f(v)$ , où  $v$  représente le volume de la solution de cérium versé et  $e_1$  la d.d.p. mesurée.

### Second dosage

Placer dans un bécher 20,0 mL de la solution  $S_0$  ; ajouter 30,0 mL d'eau puis 0,20 g d'orthophénantroline. Mettre en place les électrodes. Réaliser le dosage du mélange par la solution de cérium  $\text{Ce}^{4+}$ . Tracer la courbe  $e_2 = f(v)$ .

Les deux courbes de dosage obtenues sont représentées ci-dessous :



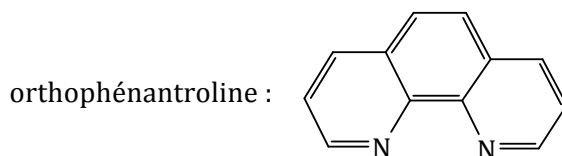
### 1) Étude du premier dosage

- Préciser le rôle de chacune des deux électrodes. Faire un schéma annoté de l'électrode au calomel saturée. Que représente la grandeur  $e$  mesurée ?
- Déterminer le pH de précipitation des hydroxydes de fer (II) et de fer (III). On supposera, pour cette question, que la concentration de chaque ion métallique est  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ajouté dans ce premier dosage ?
- Écrire les équations chimiques des réactions de dosage possibles. Calculer leurs constantes d'équilibre. En déduire l'ion dosé ici.
- Quelle est alors la concentration de cet ion dans la solution de départ ?
- Retrouver, à partir de points convenablement choisis sur la courbe de dosage, les potentiels standard des couples intervenant.

### 2) Étude du deuxième dosage

L'orthophénantroline, représentée ci-dessous et notée « ophen » par la suite, forme les complexes stables :

- $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}$  avec les ions du fer ;
- $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}$  et  $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}$  avec ceux du cobalt.



#### a) Étude préliminaire

- On dissout  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'orthophénantroline dans 1,00 L d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution alors obtenue. Calculer notamment la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . En déduire alors le nouveau pH de précipitation de l'hydroxyde de fer (II).

- ii) Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'orthophénantroline ?
- b) Expliquer pourquoi on ne se place pas ici en milieu acide.
- c) Déterminer la nature des ions dosés et attribuer à chaque partie de la courbe les réactions de dosage (reproduire rapidement la courbe), en comparant la différence ( $v_{E2} - v_{E1}$ ) des deux volumes d'équivalence du second dosage au volume d'équivalence du premier dosage.
- d) Pourquoi a-t-on dosé les deux ions dans ce second dosage ? On justifiera la réponse en déduisant de la seconde courbe de dosage les potentiels standard des couples complexés.
- e) Déterminer alors la concentration du deuxième ion dans la solution initiale.
- f) Indiquer quel est le complexe du cobalt le plus stable ; on justifiera la réponse de façon détaillée.

### Données

- Potentiels standard à pH = 0 :

Couples	Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>
$E^0/V$	1,44	0,68 (en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,84

- $\frac{RT}{F} \ln X = (0,06 V) \log X$
- Potentiel de l'électrode au calomel saturée :  $E_{ECS} = 0,245 V$
- Constantes de complexation :
  - Fe<sup>2+</sup> + 3ophen = [Fe(ophen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> :  $\log \beta_1 = 21,2$
  - Fe<sup>3+</sup> + 3ophen = [Fe(ophen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> :  $\log \beta_2 = 14,0$
- $pK_a$  du couple (ophenH<sup>+</sup>/ophen) : 5,0
- Produits de solubilité : Fe(OH)<sub>2</sub> :  $pK_{s1} = 15,2$  ; Fe(OH)<sub>3</sub> :  $pK_{s2} = 37,0$