

***LICENCE PHYSIQUE CHIMIE  
ET SCIENCES POUR L'INGENIEUR***

**S<sub>2</sub>-PC-SPA-SPI-MPC**

**TRAVAUX DIRIGES**

**Cinétique chimique et  
Equilibres chimiques en solution  
aqueuse**

# SOMMAIRE

<b>TD I. STOECHIMETRIE ET DEFINITIONS</b>	<b>1</b>
<b>TD II. CINETIQUE CHIMIQUE FORMELLE</b>	<b>3</b>
<b>TD III. MECANISMES REACTIONNELS</b>	<b>6</b>
<b>TD IV. ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE</b>	<b>10</b>
<b>TD V. OXYDANTS ET REDUCTEURS EN SOLUTION AQUEUSE</b>	<b>17</b>
<b>TD VI. DISSOLUTION ET PRECIPITATION</b>	<b>20</b>

## TD I. STOECHIOMETRIE ET DEFINITIONS

**ATTENTION** : l'avancement de réaction noté  $x$  au lycée sera maintenant noté  $\xi$  (ksi).

### Ce qu'il faut savoir :

Définition de l'avancement de réaction  $\xi$ .

Définition de l'avancement volumique de réaction  $x$ .

Définition de la concentration.

### Ce qu'il faut savoir faire :

Calculer une quantité de matière à partir de la concentration (ou inversement).

Calculer une quantité de matière à partir de la masse molaire.

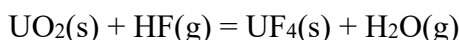
Ecrire une équation bilan.

Savoir faire et utiliser un tableau d'avancement. Déterminer les quantités de matière des réactifs et des produits pendant et après réaction (réactions quantitatives ou non quantitatives)

Savoir déterminer les quantités de matière à l'équivalence lors d'un dosage.

### Exercice 1 : Stœchiométrie

Pour être utilisé comme combustible dans les centrales nucléaires, l'uranium naturel doit être enrichi, c'est à dire que la proportion d'uranium 235 doit être augmentée. Une des étapes de cet enrichissement est une réaction chimique dont le bilan (**à ajuster**) est modélisé par l'équation suivante :



On introduit dans un réacteur les quantités de matière  $n_0$  d'oxyde d'uranium et  $n'_0$  de fluorure d'hydrogène.

1. Recopier (sans oublier d'ajuster) et compléter le tableau d'avancement.

	UO <sub>2</sub> (s)	+	HF(g)	=	UF <sub>4</sub> (s)	+	H <sub>2</sub> O(g)
Etat initial /mol							
Après réaction /mol							

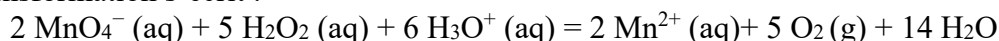
2. Sachant que, dans les conditions initiales, la quantité de matière d'oxyde d'uranium est égale à la moitié de la quantité de matière de fluorure d'hydrogène et que la réaction est quantitative (=totale), identifier le réactif limitant et donner la composition du système chimique dans l'état final.

### Exercice 2 : Réaction d'oxydo-réduction

On prépare une solution aqueuse de permanganate de potassium en dissolvant une masse  $m = 6,32$  g de KMnO<sub>4</sub> solide dans 250,0 mL de solution.

1. Quelle est la concentration  $c_1$  de la solution obtenue ?

2. On prélève un volume  $V_1 = 10,0$  mL de cette solution que l'on verse dans un bécher et on ajoute un volume  $V_2 = 24,0$  mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la concentration  $c_2 = 0,125$  mol·L<sup>-1</sup>. On ajoute une solution acide en excès. L'équation chimique de la transformation s'écrit :



2.1 Sachant qu'il reste  $4 \times 10^{-4}$  mol d'ions permanganate, déterminer toutes les quantités de matière à la fin de la réaction (sauf celle de l'acide et de l'eau). Vous utiliserez un tableau d'avancement pour répondre à cette question.

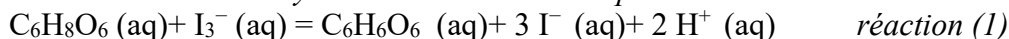
2.2 Cette réaction est-elle quantitative (= totale) ?

Donnée : masse molaire moléculaire  $M(\text{KMnO}_4) = 158,0$  g·mol<sup>-1</sup>

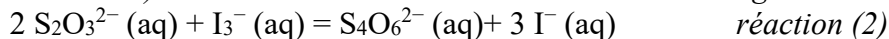
### Exercice 3 : Vitamine C

La vitamine C ou acide L-ascorbique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) ne peut pas être dosée facilement par un dosage direct. On la dose en utilisant un dosage dit "indirect" ou "par différence". On fait ainsi réagir la vitamine C (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, c'est un réducteur qui s'oxyde en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) avec un excès de solution d'ions triiodure (I<sub>3</sub><sup>-</sup>, c'est un oxydant qui se réduit en I<sup>-</sup>) c'est à dire qu'on fait réagir une quantité d'ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> **supérieure à la quantité nécessaire** pour oxyder la vitamine C.

L'équation de la réaction d'oxydation de la vitamine C par les ions triiodure est la suivante :



On dose ensuite l'excès d'ions triiodure (qui n'a pas réagi) par une solution de thiosulfate de sodium (2 Na<sup>+</sup> + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) de concentration connue. La réaction de dosage est :



#### Expériences :

On dissout un comprimé de «Vitascorbol 500 », qui contient de la vitamine C, dans un volume  $V = 100 \text{ mL}$ . La solution obtenue a une concentration  $c_0$  en vitamine C.

On en prélève un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  auquel on ajoute un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'ions triiodure de concentration  $c_1 = 5,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'excès d'ions triiodure est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_2 = 5,18 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et le volume à l'équivalence est  $V_{\text{eq}} = 18,5 \text{ mL}$

#### Questions :

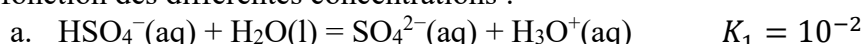
En utilisant deux tableaux d'avancement (un pour chaque réaction) et deux avancements de réaction ( $\xi_1$  et  $\xi_2$ ) et en tenant compte des liens sur les quantités de matière entre les deux tableaux, déterminer

- la quantité de matière de la vitamine C qu'il y avait dans le volume  $V_0$ .
- la concentration  $c_0$  de la solution obtenue en dissolvant le comprimé.
- En déduire la masse de vitamine C présente dans un comprimé et justifier le nom du comprimé.

Données : Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$

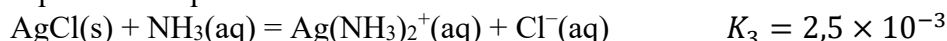
### Exercice 4 : Réaction équilibrée

- 1) Exprimer pour chacune des transformations chimiques suivantes le quotient réactionnel en fonction des différentes concentrations :



- 2) On introduit sans variation de volume  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  de chlorure d'argent AgCl dans  $V = 1 \text{ L}$  d'une solution d'ammoniaque NH<sub>3</sub> de concentration  $c_0$ .

- a. Equilibrer l'équation de réaction :



- b. Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction.

- c. Exprimer le quotient réactionnel à l'équilibre en fonction de  $c_0$  et  $x_{\text{eq}}$ .

- d. En déduire la valeur de  $x_{\text{eq}}$  si  $c_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- e. Faire de même si  $c_0 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Que peut-on dire de la réaction ?

## TD II. CINETIQUE CHIMIQUE FORMELLE

### Ce qu'il faut savoir :

Définitions des vitesse volumiques (de formation, disparition, de réaction) en fonction des dérivées des concentrations des réactifs ou des produits.

Notion d'ordre d'une réaction (ordre global, ordre partiel, ordre initial), dégénérescence d'ordre.

Loi d'Arrhenius.

Temps de demi-réaction.

### Ce qu'il faut savoir faire :

Intégrer les lois de vitesses simples : déterminer la loi d'évolution temporelle d'une concentration en réactifs et l'expression du temps de demi-réaction pour des réactions d'ordre 0, 1 et 2.

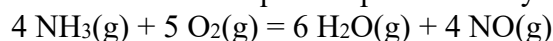
Reconnaître les situations de dégénérescence d'ordre (et faire alors apparaître un  $k$  apparent).

Choisir la méthode appropriée pour déterminer un ordre à partir de résultats expérimentaux : intégrale (savoir faire une régression linéaire), différentielle ou autre (exploitation de vitesses initiales, des temps de demi-réaction).

Vérifier si une constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius. Calculer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel.

### Exercice 1 : Définitions des vitesses

Une des étapes de la synthèse de l'acide nitrique comporte une oxydation de l'ammoniac :

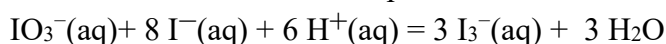


Si à un moment donné, l'ammoniac disparaît à la vitesse  $v(\text{NH}_3) = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- \* quelle est la vitesse  $v$  de la réaction ?
- \* à quelle vitesse  $v(\text{O}_2)$  le dioxygène disparaît-il ?
- \* à quelle vitesse  $v(\text{H}_2\text{O})$  l'eau se forme-t-elle ?
- \* à quelle vitesse  $v(\text{NO})$  l'oxyde d'azote se forme-t-il ?

### Exercice 2 : Ordres partiels

La réaction entre les ions iodate et iodure à pH constant s'écrit :



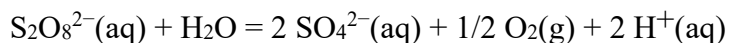
On réalise plusieurs expériences correspondant à cette réaction, à 298 K et pH = 6,7, en utilisant différentes concentrations initiales. On détermine, dans chaque cas, la vitesse initiale de disparition des ions  $\text{IO}_3^-$  :  $v_0$ .

Expérience n°	1	2	3	4	5
$10^2 [\text{IO}_3^-]_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3,8	4,5	5,0	3,8	4,5
$10^2 [\text{I}^-]_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3,0	3,0	3,6	5,0	7,0
$10^8 v_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,84	1,17	3,00	6,46	34,8

On suppose que la réaction admet un ordre initial. Déduire de ces résultats les ordres partiels par rapport aux ions iodate ( $\text{IO}_3^-$ ) et iodure ( $\text{I}^-$ ) et la valeur de la constante de vitesse apparente.

### Exercice 3 : Oxydation de l'eau par les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>

Les anions peroxydisulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène pour former des ions sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) suivant une réaction supposée totale d'équation :



L'étude de la cinétique de cette réaction est effectuée par suivi de l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium de concentration apportée initiale  $c_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La température est fixée à 80 °C.

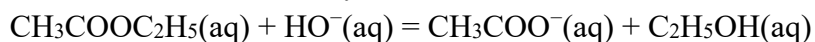
Les concentrations en peroxydisulfate relevées au cours du temps sont les suivantes :

t / min	0	50	100	150	200
[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] / mol·L <sup>-1</sup>	10×10 <sup>-3</sup>	7,80×10 <sup>-3</sup>	6,05×10 <sup>-3</sup>	4,72×10 <sup>-3</sup>	3,68×10 <sup>-3</sup>

1. Démontrer que ces mesures sont compatibles avec une cinétique d'ordre un par rapport au peroxydisulfate. *La réponse sera justifiée en utilisant une régression linéaire faite avec la calculatrice.*
2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$  et le temps de demi réaction à cette température.

### Exercice 4 : Saponification

La réaction dont l'équation est écrite ci-dessous est une réaction d'ordre un par rapport à chacun des réactifs. Sa constante de vitesse est  $k$ .



Dans un litre d'eau thermostatée à 27 °C, on introduit  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  de soude et  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'ester. Au bout de deux heures, on dose la soude restante : il n'en reste que 25 %. En déduire les valeurs de la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

### Exercice 5 : Décomposition d'un ester

On considère la réaction de décomposition de l'éthanoate d'éthyle (ester) selon la réaction :



La concentration [ester] en éthanoate d'éthyle est suivie au cours du temps et reportée dans le tableau suivant :

t / s	0	100	200	400	800	1200	1600	2000	2500
[ester] / mol·L <sup>-1</sup>	2,00×10 <sup>-2</sup>	1,80×10 <sup>-2</sup>	1,65×10 <sup>-2</sup>	1,45×10 <sup>-2</sup>	1,00×10 <sup>-2</sup>	0,680×10 <sup>-2</sup>	0,404×10 <sup>-2</sup>	0,271×10 <sup>-2</sup>	0,164×10 <sup>-2</sup>

1. Etablir la relation qui lie la concentration en éthanoate d'éthyle et le temps pour :
  - 1.1 une réaction d'ordre 0.
  - 1.2 une réaction d'ordre 1.
  - 1.3 une réaction d'ordre 2.
2. Pour chacun des ordres précédents, quel graphe doit-on tracer pour obtenir une fonction affine permettant d'affirmer que la loi de vitesse est vérifiée ?
3. En utilisant les résultats expérimentaux, faire les régressions linéaires pour chacun des ordres précédents. En déduire l'ordre de la réaction.
4. Déterminer la valeur de la constante de vitesse.
5. Calculer le temps de demi-réaction. Que devient ce temps de demi-réaction pour une concentration initiale en éthanoate d'éthyle de  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ?
6. On étudie la décomposition de l'éthanoate d'éthyle à différentes températures. Les constantes de vitesses, exprimées dans les mêmes unités que pour la question 3, sont respectivement  $8,83 \cdot 10^{-3}$  à 450 °C et  $7,56 \cdot 10^{-2}$  à 500 °C
  - 6.1 Quelle est l'énergie d'activation de la réaction ?

6.2 A quelle température les mesures reportées dans le tableau ont-elles été effectuées ?  
Données :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

### **Exercice 6 : Dissociation du chlorure de sulfonyle**

Au-delà de 500 K, la dissociation du chlorure de sulfonyle devient quasi-totale sous la pression ordinaire. On se propose d'étudier la réaction d'équation :



L'étude, à température constante, de la pression d'un mélange gazeux, de composition initiale  $n_0$  mol de chlorure de sulfonyle, confiné dans un réacteur de volume invariable, a permis de suivre l'augmentation du taux de dissociation  $\alpha$  du réactif au cours du temps.

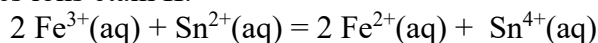
$t / \text{min}$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
$\alpha$	0,181	0,327	0,450	0,547	0,630

Par définition, le taux de dissociation  $\alpha$  d'une substance est le rapport de la quantité de matière ayant réagi et de la quantité de matière initiale.

1. Exprimer  $\alpha$  en fonction de l'avancement  $\xi$  et de  $n_0$ .
2. Exprimer la relation entre  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0$  et  $\alpha$ .
3. Etablir l'expression de  $\alpha$  en fonction de  $t$  dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre.
4. Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi. En déduire la constante de vitesse.

### **Exercice 7 : Temps de demi réaction**

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction en solution aqueuse entre les ions fer III et les ions étain II.



1. On opère dans un premier temps, en présence d'un large excès de  $\text{Fe}^{3+}$ . On constate alors que le temps de demi réaction  $t_{1/2}$ , concernant la disparition des ions  $\text{Sn}^{2+}$ , est indépendant de la concentration initiale de ceux-ci. En déduire l'ordre de la réaction par rapport à  $\text{Sn}^{2+}$ .
2. Dans une seconde série d'expériences, on réalise des mélanges stoechiométriques de différentes concentrations. On constate alors que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ , pour chaque mélange étudié, dépend de la concentration initiale  $c_0$  des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - 2.1 Etablir une expression reliant  $t_{1/2}$ ,  $c_0$  et  $q$  l'ordre de la réaction par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - 2.2. Déterminer  $q$  sachant que  $t_{1/2}$  est divisé par 4 lorsque la concentration initiale  $c_0$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  est multipliée par 2.

## TD III. MECANISMES REACTIONNELS

### Ce qu'il faut savoir :

Notion d'acte élémentaire, de molécularité.

Notion d'intermédiaire réactionnel, d'état de transition.

Expression de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) et ses conditions d'applications.

Expression de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) et ses conditions d'applications.

Effet d'un catalyseur sur une réaction chimique.

### Ce qu'il faut savoir faire :

Analyser le profil énergétique d'une réaction (identifier le nombre d'actes élémentaires, faire la différence et identifier les IR et les états de transition.

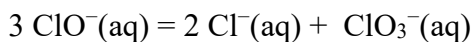
Ecrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire.

Savoir utiliser les approximations (et connaître leurs conditions d'applications) pour pouvoir retrouver l'expression de la loi de vitesse à partir du mécanisme.

Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme.

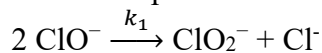
### Exercice 1 : Etape cinétiquement déterminante.

En solution aqueuse basique, les ions hypochlorite ClO<sup>-</sup> se dismutent en ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) et chlorate (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) selon l'équation :



1. Expérimentalement, on trouve pour la vitesse de cette réaction un ordre 2 par rapport à ClO<sup>-</sup>. Pourquoi cette dismutation n'est-elle pas un acte élémentaire ?

2. Le mécanisme réactionnel adopté est le suivant :



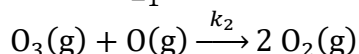
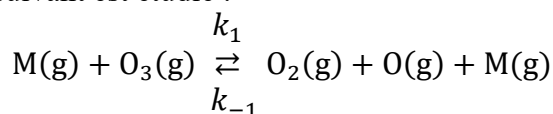
2.1. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ?

2.2. Etablir l'expression de la vitesse de réaction et retrouver l'ordre expérimental.

### Exercice 2 : Décomposition de l'ozone.

L'équation associée à la réaction de décomposition de l'ozone est : 2 O<sub>3</sub> (g) = 3 O<sub>2</sub> (g).

Le mécanisme simplifié suivant est étudié :



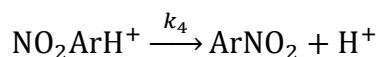
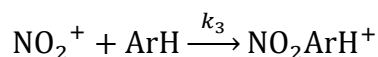
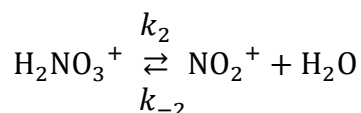
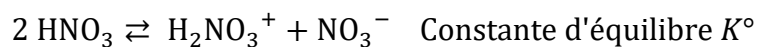
La molécule M emmagasine, lors du choc avec une molécule d'ozone, l'énergie libérée lors de la décomposition de l'ozone ; à l'issue de cette étape, elle est récupérée dans un état excité. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire à l'oxygène atomique, établir l'expression de la vitesse de la réaction de décomposition de l'ozone.



### Exercice 3 : Mononitration de composés aromatiques

La mononitration des composés aromatiques par l'acide nitrique fumant est une réaction schématisée par le bilan :  $\text{ArH} + 2 \text{HNO}_3 = \text{ArNO}_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ .

Le mécanisme de cette réaction complexe est donné ci-dessous :



La première étape est un équilibre très rapidement établi. La deuxième étape est beaucoup plus lente et la quatrième étape est plus "facile" que la troisième ( $k_4 > k_3$ ).

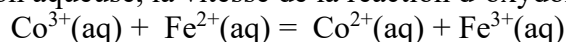
1. Identifier les intermédiaires réactionnels. Montrer que les données ne sont pas compatibles avec l'AEQS pour  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ .

2. En appliquant l'AEQS aux IR autres que  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ , montrer que la vitesse d'apparition de  $\text{ArNO}_2$  peut se mettre sous la forme :

$$v(\text{ArNO}_2) = \frac{K^\circ k_2 k_3 [\text{ArH}] [\text{HNO}_3]^2}{(k_3 [\text{ArH}] + k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]) [\text{NO}_3^-]}$$

### Exercice 4 : Réduction des ions cobalt III

Nous étudions, en solution aqueuse, la vitesse de la réaction d'oxydoréduction :



Pour ce faire, on mélange, à 25 °C, des solutions de cobalt III et de fer II pour obtenir les concentrations initiales dans le mélange :  $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. On suit, en fonction du temps, l'évolution de la concentration en fer II,  $[\text{Fe}^{2+}]$  :

t/s	20	40	60	80	100	120
$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2,78 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$0,86 \times 10^{-4}$

Montrer que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordres partiels égaux à 1 par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , et déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

2. La même expérience est réalisée à différents pH et on s'aperçoit que la constante de vitesse  $k$  dépend en fait de l'acidité du milieu. Les résultats obtenus sont alors les suivants :

$[\text{H}^+]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
$k/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	60	80	90	115	138	175	208

Montrer que  $k$  varie selon une loi du type :  $k = \alpha + \frac{\beta}{[\text{H}^+]}$ . Déterminer les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ .

3. Pour justifier la loi de variation de  $k$ , on propose un modèle où deux mécanismes interviennent simultanément :

Mécanisme (a) :  $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  Constante de vitesse  $k_0$ .

Mécanisme (b) : (1)  $\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoOH}^{2+} + \text{H}^+$  Pré-équilibre rapide, de constante d'équilibre  $K^\circ_1$ .

(2)  $\text{CoOH}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{CoOH}^+ + \text{Fe}^{3+}$  Constante de vitesse  $k_2$ .

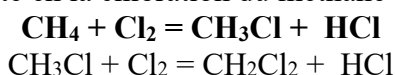
(3)  $\text{CoOH}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  Constante de vitesse  $k_3$  ;  $k_3 \gg k_2$

Compléments :

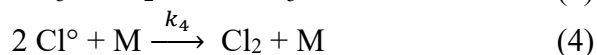
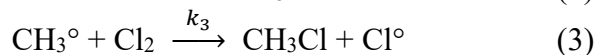
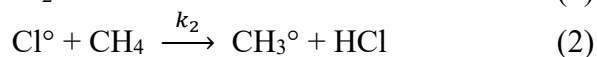
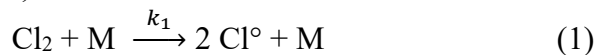
- en solution aqueuse, la concentration de l'eau (solvant) n'a pas à être prise en compte ;
  - pendant toute la durée de la réaction, les concentrations mises en jeu dans l'étape (1) sont liées entre elles par l'expression de la constante d'équilibre  $K^{\circ}_1$ .
- 3.1 Exprimer la vitesse d'apparition des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à partir des mécanismes (a) et (b) et montrer que le modèle proposé rend bien compte des résultats expérimentaux.
- 3.2 Donner l'expression des constantes de vitesse  $k_0$  et  $k_2$  en fonction de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $K^{\circ}_1$ . Déterminer leurs valeurs numériques sachant que  $K^{\circ}_1 = 5,4 \times 10^{-3}$ .

### **Exercice 5 : Chloration thermique du méthane.**

Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est un important solvant halogéné industriel. Sa production consiste en la chloration du méthane selon les réactions :



On étudie la première de ces réactions. Réalisée dans un réacteur fermé en phase vapeur, elle a lieu à faible avancement, selon le mécanisme suivant :



1. Le mécanisme est-il un mécanisme de réaction en chaîne ou par stade ? Quel est le rôle du partenaire de choc noté M dans les étapes (1) et (4) ?

Représenter le mécanisme sous forme de cycle.

2. En appliquant l'A.E.Q.S aux intermédiaires réactionnels (IR), montrer que, dans les conditions décrites, la vitesse de la réaction :

$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt}$  est de la forme  $v = k[\text{CH}_4]^{q_1}[\text{Cl}_2]^{q_2}$ . Quelles sont les valeurs de  $q_1$  et  $q_2$  ?

3. On considère toujours la même réaction, mais cette fois selon un processus photochimique. Quelle(s) modification(s) cela implique-t-il dans le mécanisme précédent ?

4. La réaction a lieu dans un verre de silice soumis à une radiation lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$ . Quelle condition doit vérifier  $\lambda$  ?

Données : Energie de dissociation de la liaison  $\text{Cl}-\text{Cl} = 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

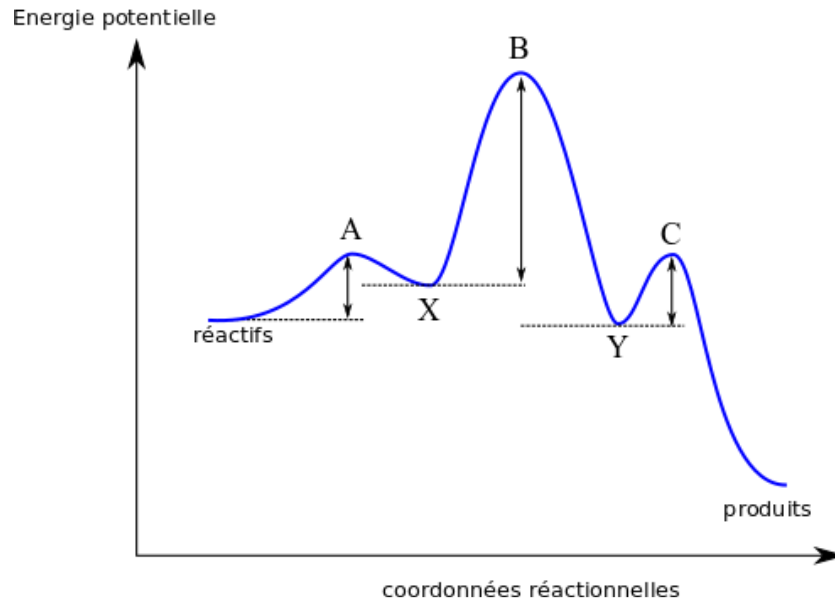
Constante de Planck :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ;  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

### **Exercice 6 : Profil énergétique d'une réaction**

On considère la réaction dont le profil énergétique est ci-dessous.

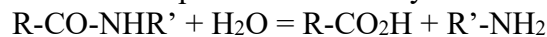
Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

1. Cette réaction se déroule en 3 actes élémentaires.
2. A est un intermédiaire réactionnel.
3. Y est un intermédiaire réactionnel.
4. C est un état de transition.
5. La deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante.
6. On peut appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) à X. Vous rappellerez à quelle condition on peut appliquer l'AEQS à une espèce.

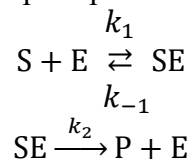


### Exercice 7 : Catalyse enzymatique

La vitesse d'une réaction d'hydrolyse d'une liaison peptidique est accrue de plus d'un million de fois lorsqu'elle a lieu en présence d'un enzyme :



Par la suite le peptide sera noté S (substrat) et l'enzyme E. Le complexe intermédiaire formé par le substrat et l'enzyme, SE, se décompose pour former un produit P en libérant l'enzyme :



1. Exprimer la vitesse de formation du produit P en fonction des constantes et des concentrations en enzyme et en substrat en appliquant l'A.E.Q.S au complexe SE. On simplifiera l'expression en utilisant la constante de Michaelis  $k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ .
2. La concentration initiale de l'enzyme est  $[\text{E}]_0$ . En appliquant la conservation de la matière à l'enzyme, exprimer la vitesse de formation de P en fonction de  $[\text{S}]$  et  $[\text{E}]_0$ .
3. On a réalisé les mesures de vitesses initiales suivantes pour diverses valeurs de la concentration initiale  $[\text{S}]_0$  et pour  $[\text{E}]_0$  constant :

$[\text{S}]_0 / 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1,0	2,0	5,0	10,0
$v_0 / 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	6,0	8,5	11,5	13,0

Montrer qu'il est possible par une régression linéaire de valider le modèle (appelé modèle de Michaelis). En déduire la valeur de  $k_M$  et du produit  $k_2[\text{E}]_0$ .

## TD IV. ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

**Table  $pK_a$  :**

Couples	$pK_a$	Couples	$pK_a$
$NH_4^+ / NH_3$	9,2	$HIO / IO^-$	10,6
$CH_3COOH / CH_3COO^-$	4,8	$HCOOH / HCOO^-$	3,8
$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	2,1	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,2
$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$	12,4	$HNO_2 / NO_2^-$	3,4
$CO_2(aq) / HCO_3^-$	6,4	$HCO_3^- / CO_3^{2-}$	10,3
$H_2S / HS^-$	7	$HS^- / S^{2-}$	13
$HCN / CN^-$	9,3	$HF / F^-$	3,2

### **Exercice 1 : Couples acide/base**

- Rappeler les définitions, selon Brönsted, d'un acide et d'une base.
- Donner la formule des bases conjuguées des acides suivants :  
 $H_3AsO_4$ ,  $C_6H_5OH$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$
- Donner la formule des acides conjugués des bases suivantes :  
 $H_2PO_4^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $HSO_3^-$

### **Exercice 2 : Force des acides et des bases**

On considère les couples suivants :

$HNO_2/NO_2^-$ ,  $HIO/IO^-$ ,  $NH_4^+/NH_3$ ,  $CH_3COOH/CH_3COO^-$

- Classer ces couples sur un axe gradué en  $pK_a$
- Ecrire les équations bilan des réactions :
  - 2.1 De l'acide éthanoïque avec l'ion nitrite ( $NO_2^-$ )
  - 2.2 De l'acide éthanoïque avec l'ion  $IO^-$
  - 2.3 De l'ion éthanoate avec l'ion ammonium
- En utilisant les constantes d'acidité des couples acide/base, déterminer les constantes d'équilibre thermodynamique  $K^\circ$  de chacune de ces réactions. Quelles sont les réactions quantitatives ? Pouvaient-on le prévoir ?

### **Exercice 3 : Solution tampon**

Les solutions tampons sont des solutions aqueuses qui contiennent aussi bien l'acide d'un couple acide-base que la base du même couple, dans des proportions voisines. Elles sont caractérisées par un pH qui varie très peu lors de l'introduction d'un acide ou d'une base en quantité modérée ou encore lors d'une dilution raisonnable. Les solutions tampons sont fréquemment utilisées par les chimistes (dosages, étalonnage, ...) mais sont aussi présentes dans le corps humain.

Une solution aqueuse  $S$  contient de l'ammoniac  $NH_3$  et l'ion ammonium  $NH_4^+$  à la même concentration notée  $c$ .

- Exprimer le pH de la solution  $S$  et vérifier qu'il ne dépend pas de la valeur de  $c$  et donc de la dilution.
- Un échantillon d'acide chlorhydrique contenant l'ion oxonium en quantité de matière  $n$  est introduit dans la solution  $S$ . On suppose que le volume (noté  $V$ ) de la solution  $S$  ne change pas. La solution obtenue est notée  $S'$  et la quantité d'acide introduit est telle que :  $n < cV$

- Ecrire l'équation de la réaction entre les ions oxonium et l'ammoniac.
- Ecrire la constante de la réaction précédente en fonction du  $K_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . Calculer sa valeur et conclure.
- Construire le tableau d'avancement de la réaction précédente et en déduire l'expression de la variation de pH résultant de l'introduction de l'acide chlorhydrique.
- Calculer cette variation de pH, pour :  $c = 100 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 500 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  et  $n = 10^{-4} \text{ mol}$ .
- Calculer cette variation de pH, pour :  $c = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 500 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  et  $n = 10^{-4} \text{ mol}$ .
- Justifier dans les 2 cas précédents que  $S$  peut être qualifiée de solution tampon.
- Conclure sur le lien entre la concentration d'une solution tampon et son efficacité.

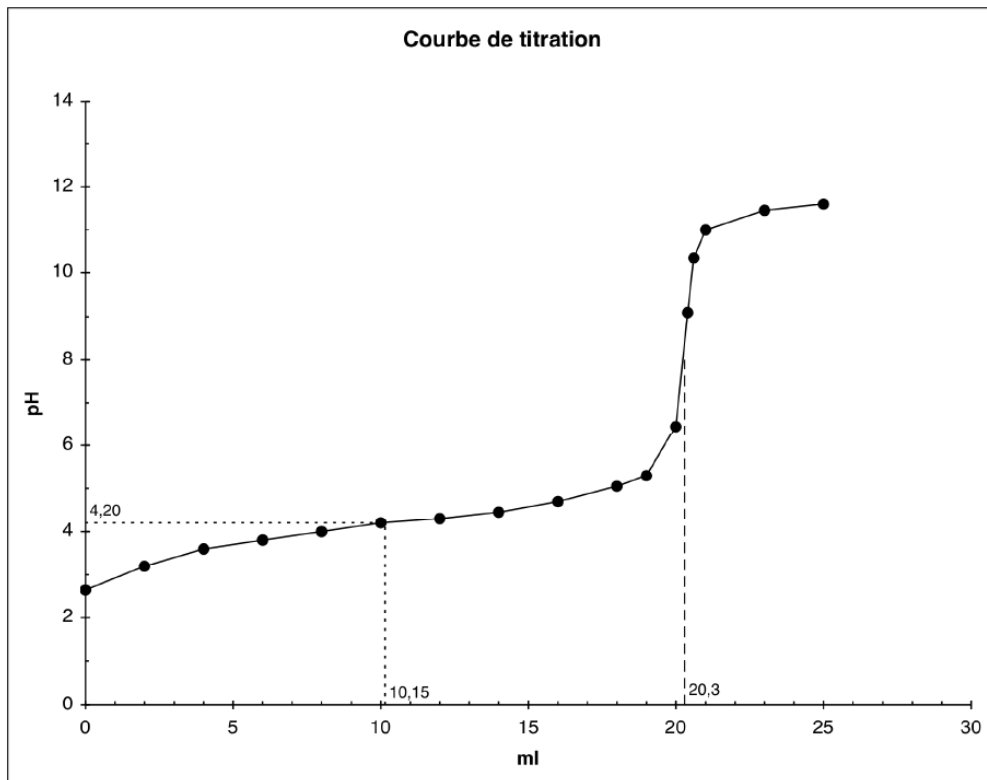
#### **Exercice 4 : Diagramme de prédominance**

On souhaite tracer le diagramme de prédominance, au seuil de 10 %, de l'acide phosphorique et des ces espèces acido-basiques conjuguées en fonction du pH.

- Identifier les différents couples acido-basiques qui doivent être pris en compte.
- Démontrer l'expression des bornes, au seuil de 10 %, dans le cas du couple  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ .
- Etablir le diagramme complet de prédominance, au seuil de 10 %. On ne détaillera pas le calcul des différentes bornes.
- On verse une solution d'acide phosphorique dans une solution de tampon acétate à un pH = 4,5. Sous quelle forme évolue l'acide phosphorique ?

#### **Exercice 5 : Dosage d'un acide par une base forte**

On dose par pH-métrie 20 mL d'une solution d'un acide HA de concentration initiale inconnue, par une solution d'hydroxyde de sodium  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient la courbe suivante :



- Quel est le volume de soude versé à l'équivalence ?
- En déduire le pKa de l'acide HA. HA est-il un acide faible ou fort ? Comment cela se traduit-il sur la courbe de titrage ?

### Exercice 6 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

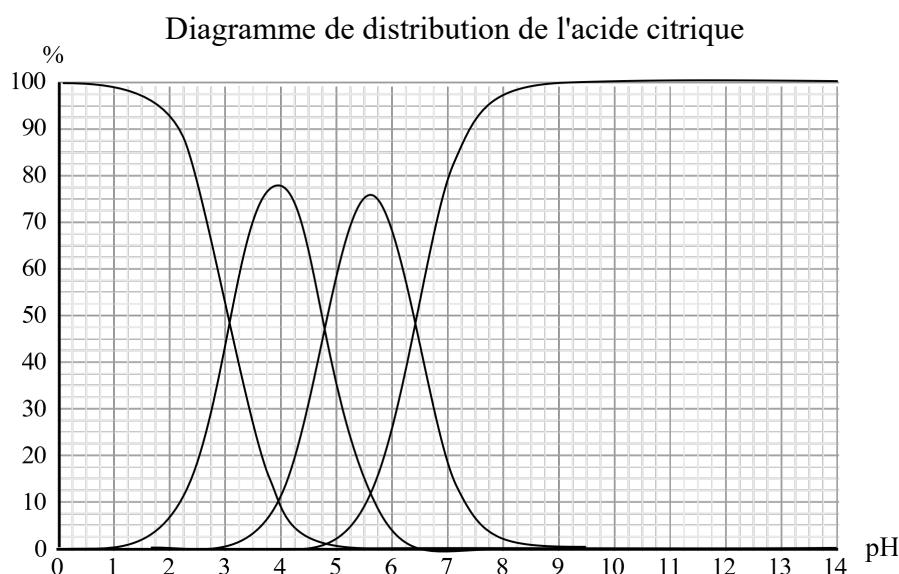
L'acide citrique de formule  $C_6H_8O_7$  est un triacide que l'on notera  $H_3A$ . Son diagramme de distribution en fonction du pH est donné ci-dessous. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces acido-basiques de l'acide citrique lorsque **le pH varie**.

1. Identifier chacune des courbes dans le diagramme de distribution ci-dessous.
2. En déduire les constantes  $pK_{ai}$  et  $K_{ai}$  relatives aux trois couples mis en jeu ( $i=1, 2, 3$ ).
3. On prépare  $V_0 = 250$  mL de solution en dissolvant dans l'eau distillée  $m_0 = 1,05$  g d'acide citrique monohydraté  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ . La solution obtenue est appelée **S**.

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

- 3.1 Calculer la concentration apportée  $c_0$  en acide citrique.
- 3.2 D'après le diagramme de répartition, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans **S** ?
- 3.3 Ecrire l'équation de la réaction chimique responsable du fait que la solution **S** soit acide. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 3.4 Déterminer, par le calcul, en utilisant un tableau d'avancement, la concentration des espèces non négligeables dans **S**, leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution. Vérifier graphiquement vos résultats.
- 3.5 En utilisant les autres constantes d'acidité, déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.

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



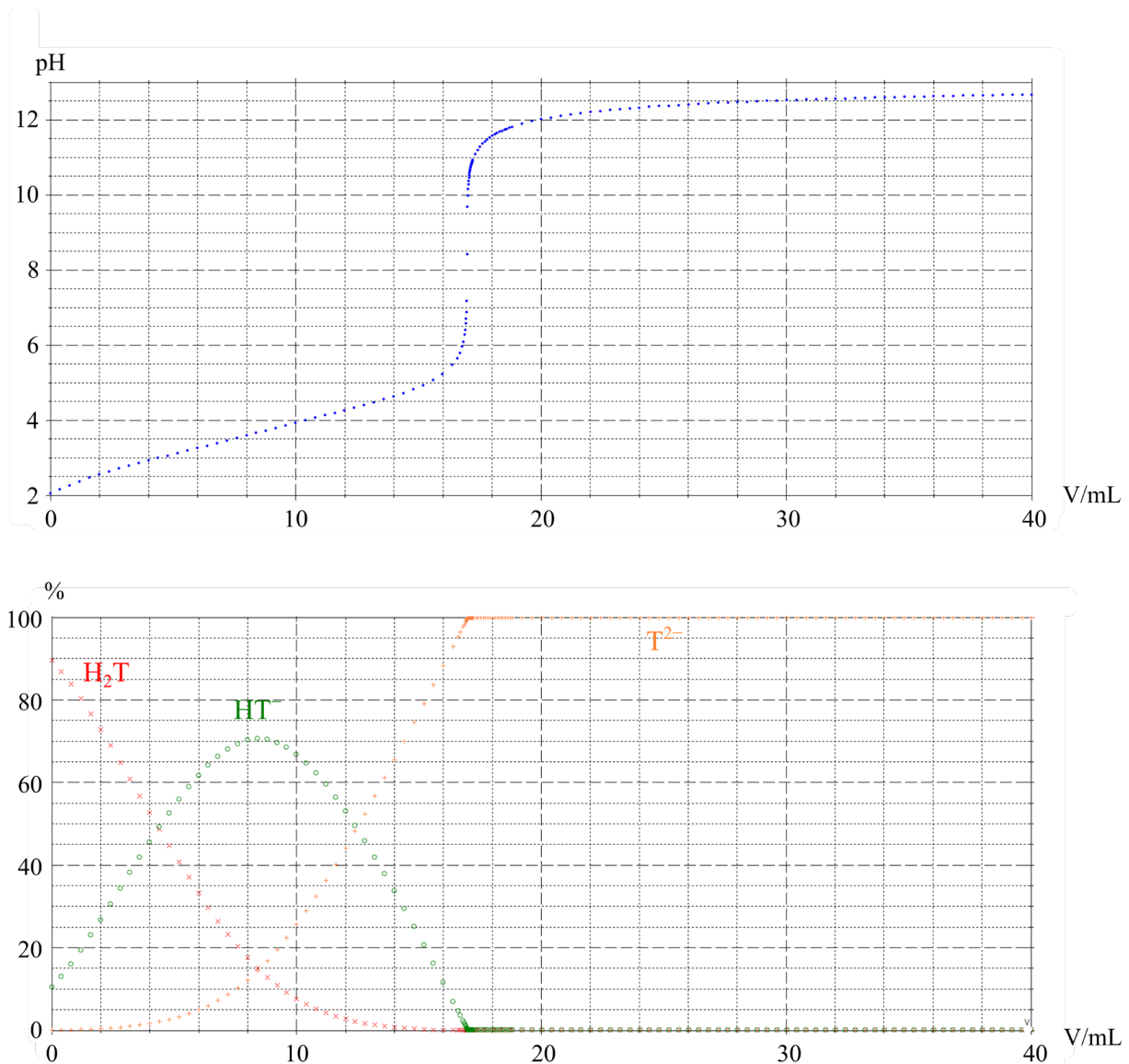
### Exercice 7 : Etude du titrage pH-métrique de l'acide tartrique

L'acide tartrique  $HO_2C-CHOH-CHOH-CO_2H$ , noté dans la suite  $H_2T$ , est le principal acide du vin auquel il impose un pH compris entre 3,5 et 4,0. Il s'agit d'un diacide et on notera respectivement  $HT^-$  et  $T^{2-}$  les bases associées.

Le titrage de  $V = 10$  mL d'une solution d'acide tartrique de concentration  $c$  par une solution de soude de concentration  $c_b = 0,10$  mol·L<sup>-1</sup> a été suivi par pH-métrie. La courbe de titrage ainsi que la répartition des espèces en fonction du volume versé sont données en fin d'énoncé.

1. En utilisant les courbes fournies, donner l'équation support du titrage.
2. En déduire la concentration  $c$  de la solution d'acide tartrique. Utiliser la conservation de la matière pour T.

3. En utilisant les courbes fournies, déterminer les  $pK_a$  des deux couples de l'acide tartrique. Justifier alors l'allure observée pour la courbe de titrage.
4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de titrage. La réaction de titrage est-elle quantitative ? Est-ce en accord avec les courbes de répartition ?
5. Identifier à l'aide des courbes, la réaction ayant lieu entre l'eau et l'acide tartrique initialement avant le premier ajout de soude.
6. Calculer alors, à l'aide des  $pK_a$  précédemment, le pH initial de la solution.
7. Comparer le résultat obtenu précédemment aux courbes fournies.



### **Exercice 8 : Etude du dosage pH-métrique de la soude par l'acide oxalique**

L'hydroxyde de sodium, ou soude, peut réagir avec le gaz carbonique de l'air (on dit que la soude se "carbonate") par conséquent sa concentration peut changer et on doit l'étalonner avant de l'utiliser pour doser un acide. Pour cela on peut utiliser de l'acide oxalique qui est solide à la température ambiante. Il est donc très simple de préparer une solution d'acide oxalique de concentration connue avec précision. L'acide oxalique  $HOOC-COOH$  est un diacide, on le notera  $H_2A$  pour la suite de l'exercice.

Données :  $pK_{a1} = pK_a(H_2A/HA^-) = 1,2$  et  $pK_{a2} = pK_a(HA^-/A^{2-}) = 4,3$

Le dosage de la soude par l'acide oxalique peut être suivi par pH-métrie et ce dosage peut être réalisé de deux façons :

Dosage Version 1 : La soude est dans le bécher et on verse l'acide oxalique (concentration apportée  $c_A$ ) qui est dans la burette.

Dosage Version 2 : L'acide oxalique (concentration apportée  $c_A$ ) est dans le bécher et on verse la soude qui est dans la burette.

Pour chaque version, on dispose de la courbe de dosage et des courbes de pourcentage (divisées par 100) des différentes espèces relatives à l'acide oxalique.

Pour comprendre ces 2 courbes de dosage, vous allez répondre aux questions suivantes :

1. Comparer l'allure des 2 courbes de dosage (nombre de sauts de pH ?).

### 2. Dosage Version 1

2.1 Avant l'équivalence, quelle est l'espèce chimique issue de l'acide oxalique qui est ultra majoritaire ? En déduire l'équation de la réaction support de ce dosage.

2.2 Après l'équivalence, quelles sont les espèces issues de l'acide oxalique qui sont majoritaires ? En déduire l'équation de la réaction qui se produit quand on ajoute l'acide oxalique. Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction ? Cette réaction est-elle "totale" ?

### 3. Dosage Version 2

3.1 Par analyse des courbes de distribution des espèces issues de l'acide oxalique, écrire l'équation des deux réactions qui se produisent successivement au cours du dosage.

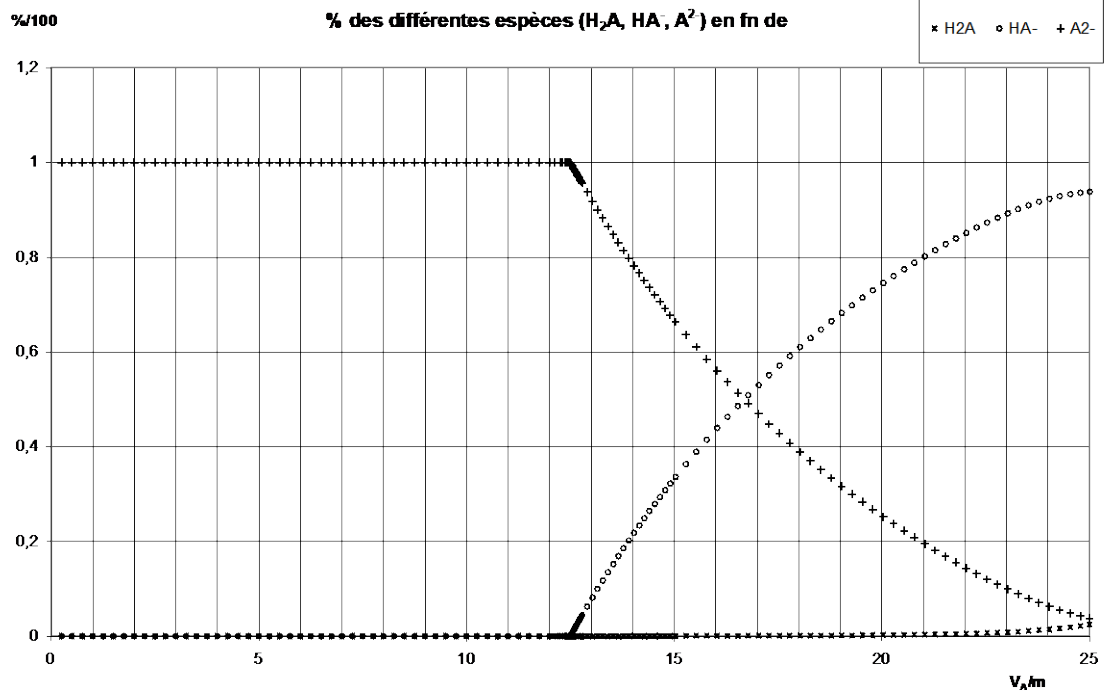
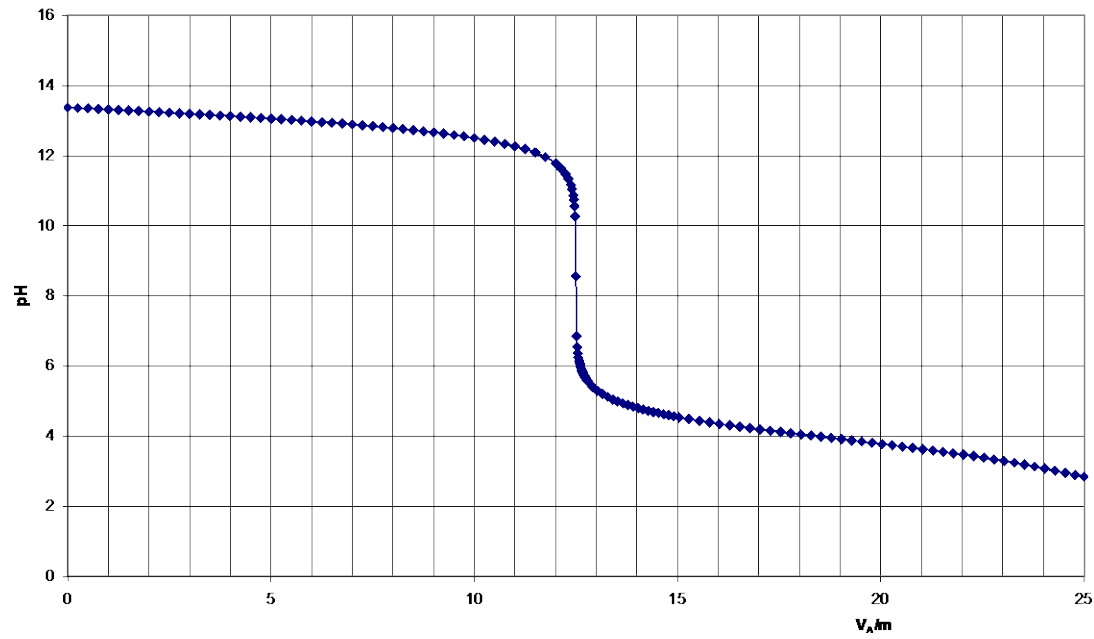
3.2 Calculer la constante d'équilibre de la première réaction. Calculer la constante d'équilibre de la seconde réaction.

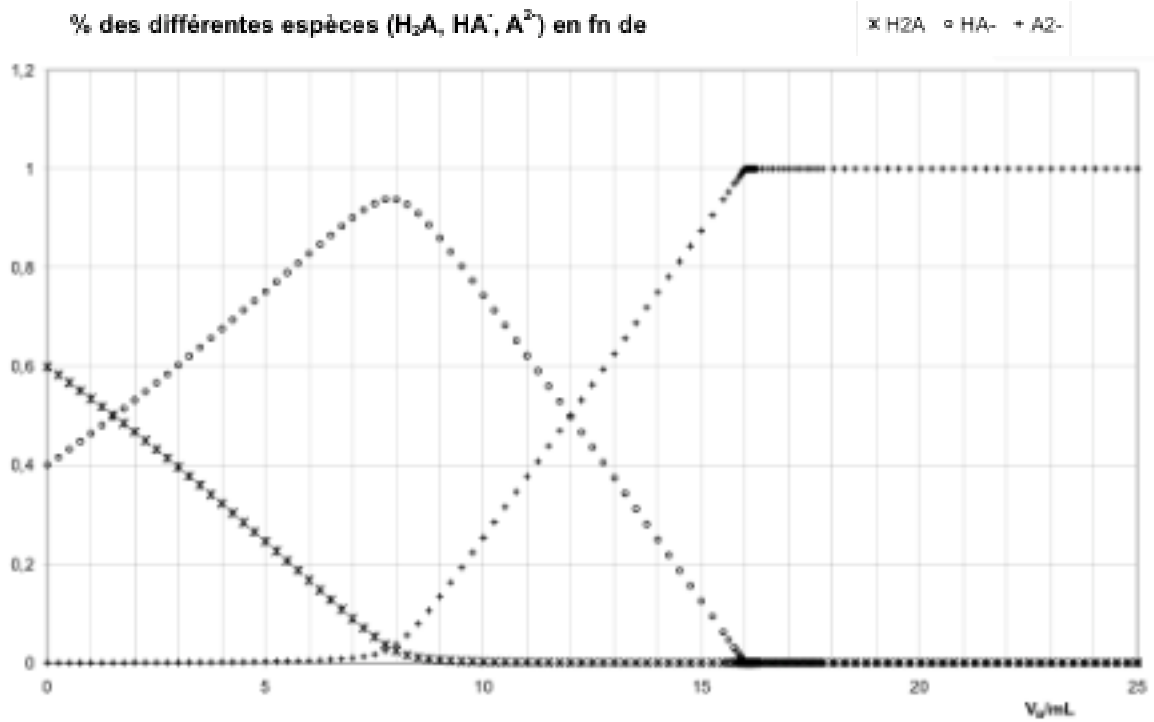
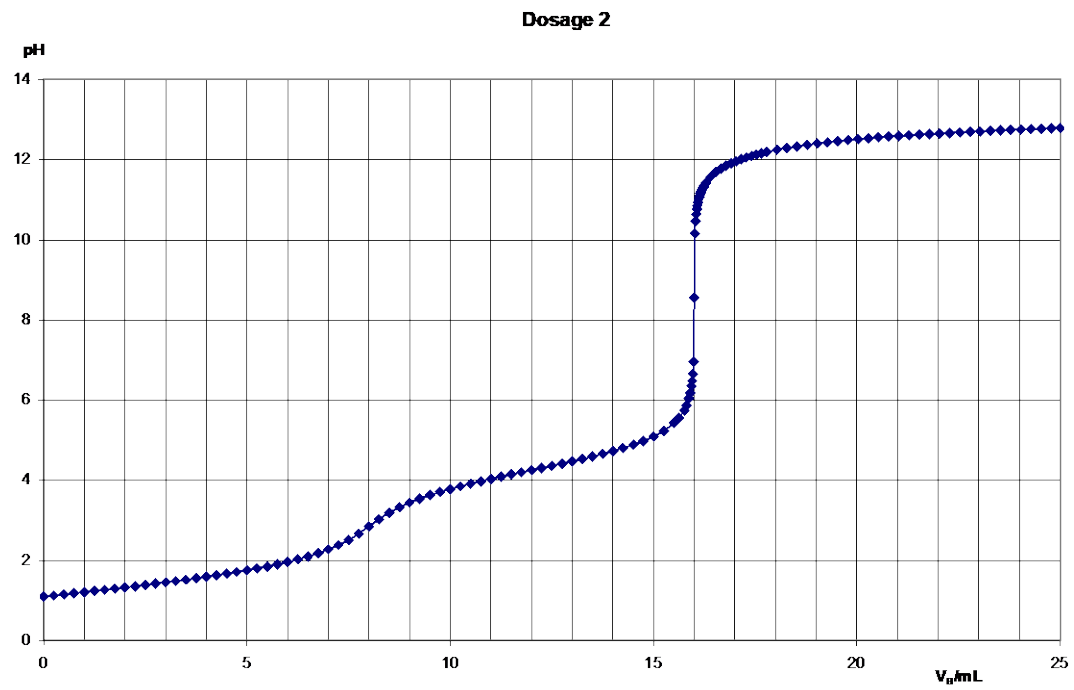
3.3 Exprimer  $\log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$  en fonction du pH et du  $pK_a$ . En déduire une méthode pour retrouver, à partir des graphes, la valeur des  $pK_a$ .

On a l'habitude de dire que  $\text{pH} = pK_a$  à la demi équivalence. Vérifier que cela n'est vrai que pour le  $pK_{a2}$ .



**Dosage 1**





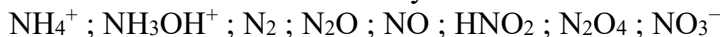
## TD V. OXYDANTS ET REDUCTEURS EN SOLUTION AQUEUSE

### Exercice 1 : Nombres d'oxydation

1. Déterminer les nombres d'oxydation du soufre dans chacun des composés :



2. Déterminer les nombres d'oxydation de l'azote dans chacun des composés :



### Exercice 2 : Ecriture d'équations bilan

**Données :** Couples :  $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}$  ;  $\text{S} / \text{S}^{2-}$  ;  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$  ;  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{Na}^+ / \text{Na}$  ;  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$  ;  $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$  ;

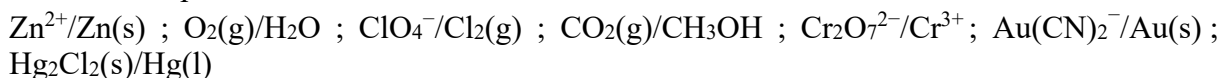
Après avoir donné les  $\frac{1}{2}$  équations, en précisant oxydation, réduction, oxydant, réducteur, écrire les bilans des réactions d'oxydo-réduction suivantes :

- Réduction de l'eau par le sodium avec dégagement de dihydrogène (et formation d'ions hydroxydes).
- Oxydation du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) en dioxygène gazeux par les ions permanganate en milieu acide.
- Réaction du fer métal avec des ions fer III (ferriques) (= médiamutation) pour donner des ions fer II (ferreux).
- Dismutation du soufre solide en milieu basique pour donner des ions sulfure et sulfate.

*Conseil : pour équilibrer en milieu basique équilibrer d'abord avec des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  puis "ajouter" de chaque côté autant d'ions  $\text{HO}^-$  que de  $\text{H}^+$ . Simplifier les molécules d'eau.*

### Exercice 3 : Relation de Nernst

Pour chacun des couples suivants donner la demi-équation électronique, puis la relation de Nernst correspondante :



Si besoin, on pourra considérer que la réaction a lieu en milieu acide.

### Exercice 4 : Dosage d'oxydo-réduction

Le permanganate de potassium est un solide ionique, de formule  $\text{KMnO}_4$ . En solution c'est un oxydant, appartenant au couple oxydant/réducteur ion permanganate / ion manganèse (II) :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ . Les ions permanganate sont violets à roses en solution aqueuse, les ions manganèse (II) sont incolores. On dispose d'une solution de permanganate de potassium de concentration apportée  $c = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On se sert de cette solution pour doser une solution de sulfate de fer (II). Les ions fer (II) appartiennent au couple oxydant/réducteur  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ . Ils sont incolores. A l'aide d'une pipette jaugée on prélève 20 mL de la solution à doser dans un bécher, on acidifie la solution avec de l'acide sulfurique concentré. On y verse progressivement la solution de permanganate de potassium contenue dans une burette graduée. La réaction d'oxydoréduction entraîne la décoloration de la solution de permanganate.

L'équivalence, marquée par l'apparition de la coloration rose du permanganate, est atteinte lorsqu'on a versé 18,6 mL de la solution oxydante.

Calculer la concentration  $c_{\text{Red}}$  de la solution de sulfate de fer (II).

*Pour répondre à cette question, vous ferez un tableau d'avancement qui donnera les quantités de matière : dans l'état initial, après réaction avant l'équivalence puis après réaction à*

*l'équivalence. Ce sont les relations entre quantités de matière à l'équivalence qui permettront de déterminer  $c_{\text{Red}}$ .*

### **Exercice 5 : Alcootest**

1. L'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) est oxydé par l'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en milieu acide. Donner l'équation associée à la réaction qui a lieu (réaction (a)).

2. Le dosage de l'éthanol dans le sang d'un automobiliste s'effectue de la façon suivante : l'éthanol à doser est extrait de 5 cm<sup>3</sup> de sang et est oxydé par 100 cm<sup>3</sup> de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  acidifié, de concentration  $c = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'excès de dichromate qui n'a pas réagi est dosé par une solution d'iodure de potassium de concentration  $c' = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent est égal à 9,0 cm<sup>3</sup>.

2.1 Ecrire l'équation associée à la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (réaction de dosage (réaction (b))).

2.2 Calculer la concentration de l'éthanol dans le sang testé. *Vous utiliserez des tableaux d'avancement de réaction (avancements  $\xi_A$  et  $\xi_B$ ) pour répondre clairement à cette question. On fera l'hypothèse que les réactions (a) et (b) sont totales.*

L'automobiliste est-il en infraction ?

**Données :**

Couples :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  ;  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$

Masses molaires des éléments :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Max autorisé en France : 0,5 g · L<sup>-1</sup> (0,5 g d'alcool par litre de sang).

### **Exercice 6 : Etude d'une pile argent-cobalt**

On considère la pile suivante :

Compartiment 1 : une électrode d'argent plongée dans une solution de nitrate d'argent

( $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ) de concentration apportée  $c_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Compartiment 2 : une électrode de cobalt plongée dans une solution de sulfate de cobalt (II)

( $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration apportée  $c_2$ .

Les deux compartiments sont reliés par un pont salin.

1. Quelles sont les réactions qui se produisent à chaque électrode quand la pile fonctionne ? En déduire l'équation bilan de la réaction qui se produit quand la pile fonctionne.

2. L'électrode d'argent est la borne positive. On branche un voltmètre aux bornes de la pile, la tension mesurée est égale à 1,06 V. En déduire la tension à vide initiale de la pile en justifiant votre réponse. Calculer la concentration apportée  $c_2$  des ions cobalt (II).

3. On laisse la pile débiter. Etablir l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard de chaque couple. Faire l'application numérique.

**Données :**  $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V/ESH}$  ;  $E^\circ (\text{Co}^{2+} / \text{Co(s)}) = - 0,28 \text{ V/ESH}$

### **Exercice 7 : Etude d'une pile de concentration**

On réalise une pile "de concentration" :

$\text{Pt(s)} \mid \text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_n^{n+}(\text{aq}), n \text{ ClO}_4^- (c_1) \parallel \text{Hg}_n^{n+}(\text{aq}), n \text{ ClO}_4^- (c_2) \mid \text{Hg(l)} \mid \text{Pt(s)}$

avec  $c_1 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Les deux demi-piles sont reliées électriquement par un pont salin. Les fils de platine servent de contact électrique pour mesurer la tension de la pile.

A 25 °C, on mesure la tension initiale aux bornes de la pile  $U \approx E_2 - E_1 = 18,2 \text{ mV}$ . ( $E_1$  est l'électrode de concentration  $c_1$  et  $E_2$  celle de concentration  $c_2$ ).

1. Faire un schéma de la pile, en indiquant le sens du courant, les déplacements des porteurs de charges, les pôles de la pile, les demi-équations aux électrodes et le bilan chimique global.

2. Déterminer  $n$  et la formule de l'ion mercure (I).

### **Exercice 8 : Capacité d'une pile**

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et les appareils photographiques. Ce type de pile est constitué d'une borne positive en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  et d'une borne négative en lithium, l'électrolyte est un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions  $\text{Li}^+$  (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement  $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$  et  $\text{Li}^+/\text{Li}(\text{s})$ .

1. Écrire les réactions intervenant à chaque électrode en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile.
2. Déterminer la quantité de matière  $n(\text{Li})$  de  $\text{Li}(\text{s})$  disponible connaissant la masse de l'électrode en lithium  $m = 2,0 \text{ g}$  ainsi que la quantité  $n_e$  d'électrons (en mol) que peut transférer la pile. En déduire la quantité d'électricité  $q$  (en C) qu'elle peut fournir.
3. Exprimer la capacité massique  $C_m$ , c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité massique d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en  $\text{A.h.kg}^{-1}$ ) s'élèvent respectivement à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag).
4. Calculer l'autonomie, en années, de la pile connaissant l'intensité de courant débité  $I = 0,2 \text{ mA}$ . Quand sera-t-elle utilisée ?

**Données :**  $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .

## TD VI. DISSOLUTION ET PRECIPITATION

On étudie dans ce chapitre des équilibres *hétérogènes*.

### **Exercice 1 : Solubilité et effet d'ion commun**

1. Calculer la solubilité du bromure d'argent et du chlorure de plomb, à 298 K, dans l'eau pure.
2. Même question pour le bromure d'argent dans une solution de bromure de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{Br}^-$ ) de concentration apportée  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Données :** à 298 K.  $\text{p}K_s(\text{AgBr}) = 12,3$

### **Exercice 2 : Précipitation du chlorure de plomb ?**

On mélange deux solutions, l'une de nitrate de plomb ( $\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^-$ ) et l'autre de chlorure de sodium. Dans la solution obtenue, la concentration apportée du nitrate de plomb vaut  $c_1$  et la concentration apportée du chlorure de sodium vaut  $c_2$ .

Dans chacun des cas suivants, déterminer l'état d'équilibre : solution limpide ou présence d'un précipité. Dans le cas où il se forme un précipité, calculer la masse de précipité obtenu pour 1 L de solution et la concentration des ions à l'équilibre.

1. Les concentrations apportées sont  $c_1 = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. Les concentrations apportées sont  $c_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Aide :** Vous calculerez le quotient de réaction initial et le comparerez à la constante thermodynamique de l'équilibre.

**Donnée :**  $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Masse molaire du chlorure de plomb  $M(\text{PbCl}_2) = 278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### **Exercice 3 : Dosage des ions argent (I) par les ions thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) en présence d'ions fer (III)**

1. Le thiocyanate d'argent  $\text{AgSCN(s)}$ , est un composé blanc, peu soluble dans l'eau. Calculer sa solubilité en solution aqueuse.

2. La réaction de précipitation des ions argent (I) ( $\text{Ag}^+$ ) avec les ions thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) peut être utilisée comme réaction de dosage des ions argent (I).

*Pour déterminer la fin de la réaction et donc l'équivalence on se place en présence d'ions fer (III), quand le thiocyanate d'argent ( $\text{AgSCN(s)}$ ) ne précipite plus il y a alors formation d'un complexe rouge  $[\text{FeSCN}]^{2+}$  formé par les ions thiocyanate et les ions fer (III).*

*On voudrait justifier l'utilisation de l'apparition de la couleur rouge du complexe comme indicateur de fin de réaction de précipitation.*

A un litre d'une solution contenant  $10^{-3} \text{ mol}$  de nitrate d'argent et  $10^{-3} \text{ mol}$  de nitrate de fer (III), on ajoute progressivement une solution aqueuse de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{SCN}^-$ ) de concentration  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il se forme d'abord un précipité blanc de thiocyanate d'argent ( $\text{AgSCN(s)}$ ), puis pour un volume  $V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$  de thiocyanate de potassium versé, il apparaît une coloration rouge due à la formation du complexe ( $\text{FeSCN}^{2+}$ ).

Au moment où apparaît la coloration rouge du complexe (visible à l'œil) répondez aux questions suivantes :

- 2.1 Donner l'équation bilan de la réaction de formation du complexe.
- 2.2 Justifier en traçant un tableau d'avancement que la concentration en ions fer (III) est pratiquement toujours égale à la concentration initiale. En déduire la concentration en ions thiocyanate dans la solution à ce moment-là sachant que la réaction est à l'équilibre.

2.3 Sachant que le précipité blanc n'a pas disparu, déterminer la concentration en ions argent (I) dans la solution à ce moment-là. Peut-on dire que l'on est à l'équivalence en ce qui concerne la réaction de précipitation ?

**Données :** à 298 K

\* Produit de solubilité du thiocyanate d'argent AgSCN :  $K_s = 10^{-12}$

\* Les ions thiocyanate forment avec les ions fer (III) Fe<sup>3+</sup> un complexe FeSCN<sup>2+</sup> de couleur rouge dont la coloration est visible quand la concentration en complexe est au moins égale à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La constante de formation du complexe est  $\beta_1 = 10^{2,3}$

#### **Exercice 4 : Compétition entre précipités**

En présence d'ions iodure, les ions Pb<sup>2+</sup> donnent un précipité jaune PbI<sub>2</sub> et les ions Hg<sup>2+</sup> un précipité rouge-orange HgI<sub>2</sub>.

1. Lorsqu'on ajoute goutte-à-goutte des ions Hg<sup>2+</sup> dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb PbI<sub>2</sub>, le précipité devient rouge orange dès les premières gouttes. Que peut-on conclure de cette observation sur les constantes de formation de chacun des précipités l'une par rapport à l'autre ? Faire deux diagrammes de prédominance qualitatifs en fonction de pI, qui traduisent ces observations.

2. Le document ci-dessous correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure (I<sup>-</sup>) à une solution équimolaire en ions Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>, toutes deux de concentration apportée égale à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les graphes tracés représentent les pourcentages des cations métalliques Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> présents dans la solution en fonction de  $pI = -\log[I^-]$ .

Les points anguleux sur le diagramme sont caractéristiques du phénomène de rupture d'équilibre lors de l'apparition d'un précipité.

2.1 Quand on ajoute des ions iodure (I<sup>-</sup>) à la solution, comment varie le  $pI = -\log[I^-]$  ? Identifier les deux courbes tracées.

2.2 Identifier la réaction qui se produit à chacun des points anguleux A et B. En déduire les produits de solubilité de PbI<sub>2</sub> ( $K_s$ ) et HgI<sub>2</sub> ( $K'_s$ ).

2.3 Après avoir donné l'équation bilan, déterminer la constante de la réaction qui se produit quand on met en présence des ions Hg<sup>2+</sup> avec un précipité d'iodure de plomb PbI<sub>2</sub>. Conclusion ?

