

Chapitre 7 de thermochimie : Exercices sur les solutions aqueuses

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 7 de thermochimie

Exercices sur les solutions aqueuses

I. Formulaire

II. Exercices sur les équilibres a/b

III. Exercices sur les équilibres de complexation, de précipitation, d'oxydo-réduction

I. Formulaire

Lien entre les grandeurs (standard) de réaction	$\Delta_r G = \Delta_r H - T.\Delta_r S$	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0$
Lois de Hess :	$\Delta_r H^0 = \sum_i \bar{\nu}_i \times \Delta_f H_i^0$	$\Delta_r S^0 = \sum_i \bar{\nu}_i \times S_i^0$
Lien entre $\Delta_r G^0$ et K^0	$\Delta_r G^0 = - RT.\ln K^0$	$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R.T}\right)$
Expression de $\Delta_r G$ en fonction de K^0 et Q_r :	$\Delta_r G = RT.\ln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right)$	
Relation de <u>Van't Hoff</u> :	$\frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$	

Réaction redox : $0,06 \log K^0 = n \times \Delta E^0$

II. Exercices sur les équilibres acides-bases.

II.1) pK_e de l'eau

II.2) pK_A du couple NH_4^+/NH_3

II.3) Calculs simples de pH

II.4) Mélange acides bases

On éludera la notation (aq) pour les solutés

II.1) pK_e de l'eau

A TRAVAILLER SANS
CALCULATRICE

Equation d'autoprotolyse de l'eau :



Données :

$$\Delta_r H^0 = + 56 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^0 = - 80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Données numériques :

$$8 / 5,7 = 1,4$$

$$\text{A } 298\text{K}, RT.\ln(x) = 0,06.F.\log(x) = 5700.\log(x)$$

Retrouver la valeur du pK_e de l'eau à 25°C (on fera les calculs à 300K).

II.1) pK_e de l'eau (corrigé)



$$\Delta_r H^0 = + 56 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^0 = - 80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Données numériques :

$$8 / 5,7 = 1,4$$

$$\text{A } 298\text{K}, RT.\ln(x) = 0,06.F.\log(x) = 5700.\log(x)$$

pK_e de l'eau à 25°C (on fera les calculs à 300K) ?

$$K^0 = h.\omega = K_e \text{ (produit ionique de l'eau)}$$

$$\Delta_r G^0_{300} = \Delta_r H^0 - 300. \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r G^0_{300} \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)} = 56 + 300 \times 0,08 = 56 + 3 \times 8 = 56 + 24$$

$$\Delta_r G^0_{300} = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{300} = - RT.\ln K_e$$

$$\Delta_r G^0_{300} = - 5700.\log K_e$$

$$\text{D'où } \log K_e = - 80.10^3 / 5700$$

$$\log K_e = - 80 / 5,7$$

$$\log K_e = - 14$$

$$pK_e = - \log K_e = 14$$

II.2) pK_A du couple NH_4^+/NH_3

A TRAVAILLER AVEC
UNE CALCULATRICE

Réaction étudiée :
 $NH_4^+ = NH_3 + H^+ (aq)$

Données à 298K	NH_4^+	NH_3	H^+
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 132,5	- 80,3	0
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	113,4	111,3	0

Déterminer la valeur du pK_A du couple NH_4^+/NH_3 à 298K.

II.2) pK_A du couple NH₄⁺/NH₃ (corrigé)



Données à 298K	NH ₄ ⁺	NH ₃	H ⁺
Δ _f H ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	− 132,5	− 80,3	0
S ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	113,4	111,3	0

Déterminer la valeur du pK_A du couple NH₄⁺/NH₃ à 298K.

$$\Delta_r H^0 = -80,3 + 132,5 = +52,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 111,3 - 113,4 = -2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 52,2 \cdot 10^3 - 298 \times (-2,1) = 52,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_A = K^0_{298}$$

$$K_A = \exp\left(\frac{-52,8 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}\right) \quad K_A = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A = 9,25$$

II.3) Calculs simples de pH

A TRAVAILLER SANS
CALCULATRICE

Quelles sont les valeurs de pH correctes ?
Dans le cas contraire, expliquer pourquoi.

- A. Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$ est $\text{pH} = 4$
- B. Le pH d'une solution d'acide nitrique $\text{HNO}_3 \ 10^{-8} \text{ M}$ est $\text{pH} = 8$
- C. Le pH d'une solution de soude (NaOH) 10^{-3} M est $\text{pH} = 3$
- D. Le pH d'une solution de potasse (KOH) 10^{-3} M est $\text{pH} = 11$

Soit un couple AH/A^- de $\text{pK}_\text{A} = 5$

- E. Le pH d'une solution de $\text{AH } 10^{-2,5} \text{ M}$ est $\text{pH} = 2,5$
- F. Le pH d'une solution de $\text{AH } 10^{-2} \text{ M}$ est $\text{pH} = 3,5$
- G. Le pH d'une solution de $\text{AH } 10^{-6} \text{ M}$ est $\text{pH} = 5,5$

Soit un couple BH^+/B de $\text{pK}_\text{A} = 9$

- H. Le pH d'une solution de $\text{B } 10^{-2} \text{ M}$ est $\text{pH} = 10,5$
- I. Le pH d'une solution de $\text{B } 10^{-4} \text{ M}$ est $\text{pH} = 9,5$

II.3) Cas simples de pH

pH d'une solution d'acide fort : $\text{pH} = \text{pC} = -\log C$ (valable si $\text{pH} < 6,5$)

A. $C = 10^{-4} \text{ M}$ donc $\text{pC} = 4$: valeur de $\text{pH} = 4$ correcte.

B. $C = 10^{-8} \text{ M}$ donc $\text{pC} = 8$ qui est supérieur 6,5 : la formule n'est pas applicable car l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable

Cas B : l'acide fort est en fait trop dilué pour que les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau n'influent pas sur le pH. Le calcul complet (non exigible !) donnerait un pH très légèrement inférieur à 7 ce qui est en accord avec une solution acide.

pH d'une solution de base forte : $\text{pOH} = \text{pC}$ d'où $\text{pH} = 14 - \text{pC}$ (valable si $\text{pH} > 7,5$)

C. La valeur de $\text{pH}=3$ provient de la formule $\text{pH} = \text{pC}$ qui ne s'applique absolument pas à une solution de base forte

D. $C = 10^{-3} \text{ M}$ donc $\text{pC} = 3$ et $\text{pH} = 11$: valeur de pH correcte

II.3) Cas simples de pH

pH d'une solution d'acide faible :

$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{pK}_A + \text{pC})$ valable si $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$ (et $\text{pH} < 6,5$)

Soit un couple AH/A^- de $\text{pK}_A = 5$

E. $\text{pK}_A = 5$ et $\text{pC} = 2,5$ d'où $\text{pH} = 3,25$; la valeur de $\text{pH}=2,5$ provient de la formule $\text{pH} = \text{pC}$ qui s'applique à un acide fort et pas à un acide faible

F. $\text{pK}_A = 5$ et $\text{pC} = 2$ d'où $\text{pH} = 3,5$
valeur de pH correcte car inférieure à $(\text{pK}_A - 1) = 4$

G. Avec $\text{pC} = 6$, l'application de la formule donne effectivement un pH de 5,5
mais cette valeur n'est pas correcte car supérieure à $(\text{pK}_A - 1) = 4$
La RPE ne peut pas être considérée comme quasi-nulle car l'acide faible est trop dilué (cf. loi de dilution d'Ostwald)

II.3) Cas simples de pH

pH d'une solution d'acide faible :

$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{pK}_A + \text{pC})$ valable si $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$ (et $\text{pH} < 6,5$)

pH d'une solution de base faible :

**$\text{pOH} = \frac{1}{2} \times (\text{pK}_B + \text{pC})$ d'où l'on tire $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
valable si $\text{pH} > \text{pK}_A - 1$ (et $\text{pH} > 7,5$)**

Soit un couple BH^+/B de $\text{pK}_A = 9$

H. $\text{pK}_A = 9$ donc $\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_A = 5$

$\text{pK}_B = 5$ et $\text{pC} = 2$ d'où $\text{pOH} = 3,5$ et $\text{pH} = 14 - 3,5 = 10,5$
valeur de pH correcte car supérieure à $(\text{pK}_A + 1) = 10$

I. Avec $\text{pC} = 4$, l'application de la formule donne effectivement un pOH de 4,5
donc un pH de 9,5 mais cette valeur n'est pas correcte car inférieure à $(\text{pK}_A + 1) = 10$

La RPE ne peut pas être considérée comme quasi-nulle car la base faible est trop diluée (cf. loi de dilution d'Ostwald)

II.4) Mélange acides bases

A TRAVAILLER SANS
CALCULATRICE

On donne les pK_A suivants à 298 K :

$$pK_A (HF/F^-) = pK_{A1} \approx 3,2$$

$$pK_A (NH_4^+/NH_3) = pK_{A2} \approx 9,2.$$

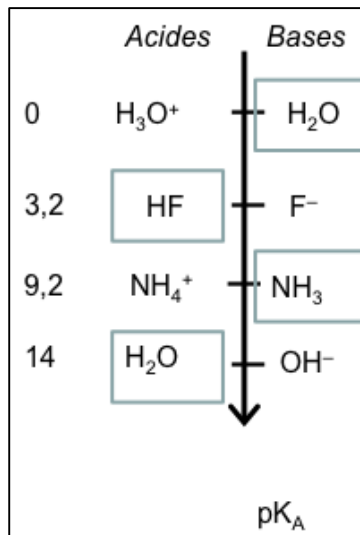
En appliquant la méthode de la réaction prépondérante, et dans le cadre de l'approximation à 10%, calculer le pH des 2 mélanges suivants, en négligeant toute réaction secondaire à la RPE (RP d'équilibre).

Mélange n° 1 : mélange de 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'acide fluorhydrique HF avec 500 mL d'une solution aqueuse contenant $2 \cdot 10^{-2}$ mol d'ammoniaque NH_3 .

Mélange n° 2 : mélange de 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'acide fluorhydrique HF avec 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'ammoniaque NH_3 .

II.4) Mélange acide-base (corrigé)

En appliquant la méthode de la réaction prépondérante, et dans le cadre de l'approximation à 10%, calculer le pH des 2 mélanges, en négligeant toute réaction secondaire à la RPE (RP d'équilibre).



Dans les 2 cas, à l'état initial, on a HF et NH₃.

La réaction prépondérante est **NH₃ + HF = NH₄⁺ + F⁻**

Elle suit la règle du gamma et sa constante d'équilibre vaut :

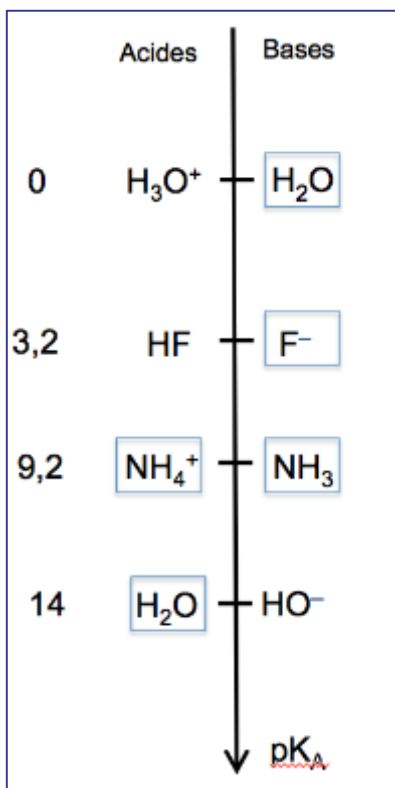
$$K^0 = 10^{+|\Delta pK_A|} = 10^6$$

Avec une telle valeur de K⁰ la réaction peut-être considérée comme totale : elle donne lieu à un nouveau système équivalent qui n'est par contre pas le même dans les 2 cas.

II.4) Mélange acide-base (corrigé)

Mélange n° 1 : mélange de 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'acide fluorhydrique HF avec 500 mL d'une solution aqueuse contenant $2 \cdot 10^{-2}$ mol d'ammoniaque NH_3 .

<i>en mol/L</i>	NH_3	+	HF	\rightarrow	NH_4^+	+	F^-
Etat initial	$2 \cdot 10^{-2}$		10^{-2}		0		0
Syst. équivalent	10^{-2}		0		10^{-2}		10^{-2}



Système équivalent : **nouvel état initial avec H_2O , NH_3 , NH_4^+ , F^- (le HF a disparu)**

Sur une échelle d'acidité, on voit que la base la plus forte est NH_3 , l'acide le plus fort NH_4^+

RPE : $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$

La RPE ne modifie pas les concentrations.

Le calcul du pH se fait en notant que les 2 espèces du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ sont présentes en solution à l'équilibre. On utilise alors la relation de Henderson-Hasselbach

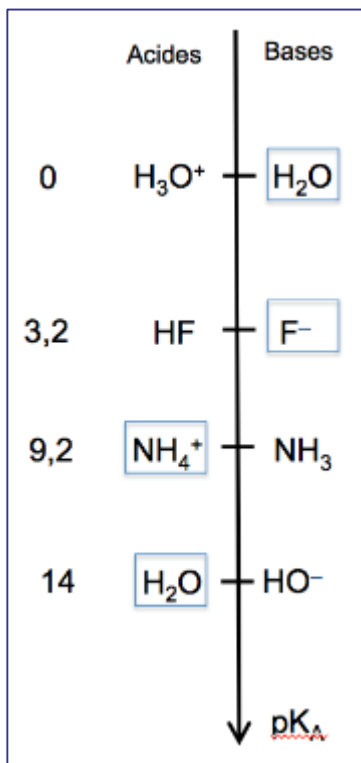
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_4^+]_{\infty}}{[\text{NH}_3]_{\infty}}$$

$$\text{pH} = 9,2 \text{ car } [\text{NH}_4^+]_{\infty} = [\text{NH}_3]_{\infty}$$

II.4) Mélange acide-base (corrigé)

Mélange n° 2 : mélange de 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'acide fluorhydrique HF avec 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'ammoniaque NH_3 .

<i>en mol/L</i>	NH_3	+	HF	\rightarrow	NH_4^+	+	F^-
Etat initial	10^{-2}		10^{-2}		0		0
Syst. équivalent	0		0		10^{-2}		10^{-2}



Système équivalent : **nouvel état initial avec H_2O , NH_4^+ , F^- (le NH_3 et HF ont disparu)**

Sur une échelle d'acidité, on voit que la base la plus forte est F^- , l'acide le plus fort NH_4^+

RPE : $\text{F}^- + \text{NH}_4^+ = \text{HF} + \text{NH}_3$ de constante d'équilibre $K^0 = 10^{-6}$
 La RPE (inverse de la RP totale) peut être considérée comme quasi-nulle.

Pour pouvoir calculer le pH, il faut estimer la petite quantité de NH_3 et de HF formée par cette RPE puis appliquer la relation de Henderson-Hasselbach à l'un ou l'autre couple (cf. diapo suivante)

II.4) Mélange acide-base (corrigé)

Mélange n° 2 : mélange de 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'acide fluorhydrique HF avec 500 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'ammoniaque NH_3 .

en mol/L	NH_4^+	+	F^-	=	NH_3	+	HF	
t = 0	10^{-2}		10^{-2}		0		0	
équilibre	$\approx 10^{-2}$		$\approx 10^{-2}$		ϵ		ϵ	$K^0 = 10^{-6}$ réaction quasi-nulle avancement noté $\epsilon \ll 10^{-2}$

$$K^0 = ([\text{NH}_3]_{\infty} \times [\text{HF}]_{\infty}) / ([\text{NH}_4^+]_{\infty} \times [\text{F}^-]_{\infty})$$

$$K^0 = 10^{-6} = \epsilon^2 / (10^{-2})^2 = \epsilon^2 / 10^{-4} \text{ d'où } \epsilon^2 = 10^{-4} \times 10^{-6} = 10^{-10} \text{ d'où } \epsilon = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Remarque : hypothèse réaction quasi-totale vérifiée ($\epsilon \ll 10^{-2} \text{ M}$)

Calcul du pH : relation de Henderson-Hasselbach appliquée à l'un ou l'autre des couples :

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A1}} + \log [\text{F}^-]_{\infty} / [\text{HF}]_{\infty} \text{ soit } \text{pH} = 3,2 + \log (10^{-2} / 10^{-5}) = 3,2 + \log (10^3) = 3,2 + 3 = 6,2$$

ou

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A2}} + \log [\text{NH}_3]_{\infty} / [\text{NH}_4^+]_{\infty} \text{ soit } \text{pH} = 9,2 + \log (10^{-5} / 10^{-2}) = 9,2 + \log (10^{-3}) = 9,2 - 3 = 6,2$$

III. Exercices sur les équilibres de complexation, de précipitation et d'oxydo-réduction.

III.1) Complexation

III.2) Précipitation

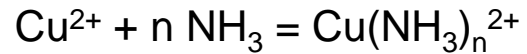
III.3) Oxydo-réduction

On éludera la notation (aq) pour les solutés

III.1) Complexation

A TRAVAILLER SANS
CALCULATRICE

On définit les constantes de formation globale de complexation β_n pour les réactions



Les tables donnent :

	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
$\log \beta_n$	4,2	7,6	10,6	12,6

1) Ecrire les expressions des β_n pour $n= 1, 2, 3$ et 4

2) Ecrire l'expression de la constante formation successive K_{f3} .

Retrouver l'expression de K_{f3} en fonction des β_n .

En déduire la valeur numérique de K_{f3} .

3) En supposant que l'excès d'ammoniaque soit suffisant pour considérer que le seul complexe formé est $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, déterminer l'ensemble des concentrations à l'équilibre lorsque l'on mélange 500 mL d'une solution d'ammoniaque à 2 mol/L et 500 mL d'une solution de cuivre (II) Cu^{2+} à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

III.1) Complexation (corrigé)

	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
$\log \beta_n$	4,2	7,6	10,6	12,6

1) Ecrire les expressions des β_n pour $n = 1, 2, 3$ et 4

$$b_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{f}}} \quad b_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} \cdot ([\text{NH}_3]_{\text{f}})^2} \quad b_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} \cdot ([\text{NH}_3]_{\text{f}})^3} \quad b_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} \cdot ([\text{NH}_3]_{\text{f}})^4}$$

2) Ecrire l'expression de la constante formation successive K_{f3} .

Retrouver l'expression de K_{f3} en fonction des β_n .

En déduire la valeur numérique de K_{f3} .

K_{f3} est par définition la constante de formation de la réaction : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$

$$K_{f3} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]_{\text{f}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]_{\text{f}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{f}}}$$

On remarque aisément que $K_{f3} = \beta_3 / \beta_2$

Application numérique : $\log K_{f3} = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 3$

d'où $K_{f3} = 10^3$

III.1) Complexation (corrigé)

	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
$\log \beta_n$	4,2	7,6	10,6	12,6

- 3) En supposant que l'excès d'ammoniaque soit suffisant pour considérer que le seul complexe formé est $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, déterminer l'ensemble des concentrations à l'équilibre lorsque l'on mélange 500 mL d'une solution d'ammoniaque à 2 mol/L et 500 mL d'une solution de cuivre (II) Cu^{2+} à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Pour alléger les calculs, on considèrera que $[\text{NH}_3]$ reste constante.

$$b_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot ([\text{NH}_3]_{\text{eq}})^4} = 10^{(\log b_4)} = 10^{12,6} \quad \text{Réaction quasi-totale}$$

en mol/L	Cu^{2+}	+	4 NH_3	=	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
t = 0	10^{-2}		1		0
équilibre	ε		$1 - 4 \times 10^{-2}$ ≈ 1 (énoncé)		$\approx 10^{-2}$

Remarque : les concentrations initiales sont bien 10^{-2} M et 1 M, chaque substance étant diluée 2 fois par le mélange (volume mère de 500 mL, volume fille de 1 L = 1000 mL).

$$\beta_4 = 10^{12,6} = 10^{-2} / (\varepsilon \times 1^4) \text{ d'où } \varepsilon = 10^{-2} / 10^{12,6} = 10^{-14,6} \text{ M}$$

Concentrations à l'équilibre : $[\text{Cu}^{2+}]_{\infty} = 10^{-14,6} \text{ M}$, $[\text{NH}_3]_{\infty} \approx 1 \text{ M}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\infty} \approx 10^{-2} \text{ M}$.

Remarque : avec la concentration réelle en NH_3 ($1 - 4 \times 10^{-2}$ soit 0,96 M), on obtient par le même raisonnement en utilisant une calculatrice (à moins de savoir faire $1/(0,96)^4$ de tête...) $[\text{Cu}^{2+}]_{\infty} = 10^{-14,5} \text{ M}$

III.2) Précipitation

A TRAVAILLER SANS
CALCULATRICE

PbI_2 est un solide de $\text{p}K_s = 8$.

- 1) Y-a-t-il précipitation de PbI_2 dans une solution contenant initialement des ions Pb^{2+} à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/L}$ et des ions I^- à la même concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/L}$?
- 2) Y-a-t-il précipitation dans une solution contenant initialement des ions Pb^{2+} à la concentration $C = 10^{-4} \text{ mol/L}$ et des ions I^- à la même concentration $C = 10^{-4} \text{ mol/L}$?

AgBr est un solide de $\text{p}K_s \approx 12$.

- 3) Vérifier qu'une solution contenant initialement 10^{-2} mol/L d'ions Ag^+ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ d'ions Br^- précipite. Quelle est alors la concentration de chacun de ces ions à l'équilibre?
- 4) Calculer la solubilité s de AgBr dans l'eau pure.
- 5) Calculer la solubilité s' de AgBr dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol/L d'ions Br^- . Quel effet met-on en évidence par ce dernier calcul?

III.2) Précipitation (corrigé)

$$pK_S (\text{PbI}_2) = 8.$$



$$K_S (\text{PbI}_2) = 10^{-8}$$

- 1) Y-a-t-il précipitation de PbI_2 dans une solution contenant initialement des ions Pb^{2+} à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/L}$ et des ions I^- à la même concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/L}$?

$$[\text{Pb}^{2+}]_i = [\text{I}^-]_i = 10^{-1} \text{ mol/L}.$$

$$(Q_r)_{\text{initial}} = 10^{-1} \times (10^{-1})^2 = 10^{-3} > K_S (\text{PbI}_2)$$

Il y a donc précipitation.

- 2) Y-a-t-il précipitation dans une solution contenant initialement des ions Pb^{2+} à la concentration $C = 10^{-4} \text{ mol/L}$ et des ions I^- à la même concentration $C = 10^{-4} \text{ mol/L}$?

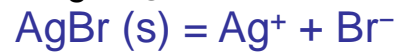
$$[\text{Pb}^{2+}]_i = [\text{I}^-]_i = 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

$$(Q_r)_{\text{initial}} = 10^{-4} \times (10^{-4})^2 = 10^{-12} < K_S (\text{PbI}_2)$$

Il n'y a donc pas précipitation.

III.2) Précipitation (corrigé)

$$pK_S (\text{AgBr}) = 12.$$



$$K_S (\text{AgBr}) = 10^{-12}$$

3) Vérifier qu'une solution contenant initialement 10^{-2} mol/L d'ions Ag^+ et $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'ions Br^- précipite. Quelle est alors la concentration de chacun de ces ions à l'équilibre?

$$[\text{Ag}^+]_i = 10^{-2} \text{ mol/L et } [\text{Br}^-]_i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

$$(Q_r)_{\text{initial}} = 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-4} > K_S (\text{AgBr})$$

Il y a donc précipitation.

Il se produit la réaction $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr (s)}$ de constante $K^0 = 1/K_S = 10^{12}$.

La réaction est quasi-totale, le réactif limitant est l'ion Ag^+ .

<div>en mol/L</div>	Ag^+	+	Br^-	\rightarrow	AgBr
t = 0	10^{-2}		$2 \cdot 10^{-2}$		-----
équilibre	$10^{-2} - x_\infty$ $= \varepsilon$		$2 \cdot 10^{-2} - x_\infty$ $\approx 10^{-2}$		-----

La condition d'équilibre s'écrit $K_S (\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+]_\infty \cdot [\text{Br}^-]_\infty$

$$\text{d'où } 10^{-12} = 10^{-2} \times \varepsilon$$

$$\text{d'où } \varepsilon = 10^{-10} \text{ M}$$

Conclusion : $[\text{Ag}^+]_\infty = 10^{-10} \text{ mol/L}$ et $[\text{Br}^-]_\infty = 10^{-2} \text{ mol/L}$

III.2) Précipitation (corrigé)

$$pK_S (\text{AgBr}) = 12.$$



4) Calculer la solubilité s de AgBr dans l'eau pure.

En mol/L	AgBr (s)	=	Ag ⁺	+	Br ⁻
État initial	-----		0		0
Equilibre	-----		s		s

$$K_S (\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+]_{\infty} \cdot [\text{Br}^-]_{\infty} = s^2 \quad \text{d'où } s = \sqrt{K_S} = (K_S)^{1/2}$$

$$\text{Application numérique : } K_S \approx 10^{-12} \quad \text{d'où } s \approx 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

5) Calculer la solubilité s' de AgBr dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol/L d'ions Br^- .
Quel effet met-on en évidence par ce dernier calcul?

En mol/L	AgCl (s)	=	Ag ⁺	+	Br ⁻
État initial	-----		0		10^{-2}
Equilibre	-----		s'		$10^{-2} + s'$ $\approx 10^{-2}$

Hypothèse : on néglige l'avancement
(égale à la solubilité s') devant 10^{-2} mol/L
(réaction de constante d'équilibre 10^{-12})

$$K_S (\text{AgBr}) = 10^{-12} = [\text{Ag}^+]_{\infty} \cdot [\text{Br}^-]_{\infty} = 10^{-2} \times s' \quad \text{d'où } s' = 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

s' est très inférieure à la solubilité calculée à la question 4

→ effet d'ion commun (§ II.5.ii) du ch.5).

III.3) Oxydo-réduction

A TRAVAILLER SANS
CALCULATRICE

On cherche à doser les ions fer (II) Fe^{2+} dans une solution aqueuse.

Ce dosage peut se faire par exemple par potentiométrie en utilisant la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions cérium (IV) Ce^{4+} .



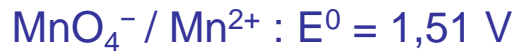
1) Ecrire les demi-équations redox, la réaction de dosage, et calculer sa constante d'équilibre (donnée numérique : $0,84/0,06=14$). Cette réaction est-elle effectivement adaptée pour un dosage?

On dose 20 mL de la solution d'ions Fe^{2+} par une solution titrante telle que $[\text{Ce}^{4+}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Le volume équivalent obtenu est $V_{\text{eq}} = V(\text{Ce}^{4+}) = 20 \text{ mL}$.

2) Calculer la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ inconnue?

Ce dosage aurait pu être effectuée par colorimétrie en utilisant la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide.



3) Ecrire les demi-équations redox, la réaction de dosage, et calculer sa constante d'équilibre (donnée numérique : $0,74/0,06 \approx 12$). Cette réaction est-elle effectivement adaptée pour un dosage?

4) On dose 20 mL de la même solution d'ions Fe^{2+} par une solution titrante telle que $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Quel volume équivalent obtiendra-t-on?

III.3) Oxydo-réduction (corrigé)

Titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .



- 1) Ecrire les demi-équations redox, la réaction de dosage, et calculer sa constante d'équilibre (donnée numérique : $0,84/0,06=14$). Cette réaction est-elle effectivement adaptée pour un dosage?



$n = 1$ $0,06 \log K^0 = \Delta E^0$ (cf. formulaire)

Cette réaction suit la règle du gamme, $\Delta E^0 = 1,61 - 0,77 = 0,84 \text{ V}$

$\log K^0 = 0,84 / 0,06 = 14$ d'où $K^0 = 10^{14}$: réaction quasi-totale, adaptée à un titrage.

On dose 20 mL de la solution d'ions Fe^{2+} par une solution titrante telle que $[\text{Ce}^{4+}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Le volume équivalent obtenu est $V_{\text{eq}} = V(\text{Ce}^{4+}) = 20 \text{ mL}$.

- 2) Calculer la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ inconnue?

D'après l'équation de titrage, la relation à l'équivalence est :

$$n(\text{Fe}^{2+}) / 1 = n(\text{Ce}^{4+}) / 1 \quad \text{soit } [\text{Fe}^{2+}] \cdot V(\text{Fe}^{2+}) = [\text{Ce}^{4+}] \cdot V_{\text{eq}}$$

D'où l'on obtient $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$.

III.3) Oxydo-réduction (corrigé)

Titration des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- .

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} : E^0 = 1,51 \text{ V}$

3) Ecrire les demi-équations redox, la réaction de dosage, et calculer sa constante d'équilibre (donnée numérique : $0,74/0,06 \approx 12$). Cette réaction est-elle effectivement adaptée pour un dosage?

$\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \quad (n = 5)$

$\text{Fe}^{3+} + 1 e^- = \text{Fe}^{2+} : \text{à multiplier par } 5 \text{ pour avoir } n = 5 \text{ soit } 5 \text{Fe}^{3+} + 5 e^- = 5 \text{Fe}^{2+}$

Equation de titrage : $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

$n = 5$

$0,06 \log K^0 = 5 \times \Delta E^0 \text{ (cf. formulaire)}$

Cette réaction suit la règle du gamme, $\Delta E^0 = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ V}$

$\log K^0 = 5 \times 0,74 / 0,06 = 5 \times 12 = 60$ d'où $K^0 = 10^{60}$: réaction quasi-totale, adaptée à un titrage.

4) On dose 20 mL de la même solution d'ions Fe^{2+} par une solution titrante telle que $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Quel volume équivalent obtiendra-t-on?

D'après l'équation de titrage, la relation à l'équivalence est :

$n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 1$ soit $[\text{Fe}^{2+}] \cdot V(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{eq}}$

D'où l'on obtient $V_{\text{eq}} = 4 \text{ mL}$.

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.