



Titre :	TRAVAUX DIRIGES DE CHM 103 : EQUILIBRES SOLUTION AQUEUSE
Domaine :	<i>Sciences et Technologies (ST)</i>
Parcours :	<i>CHIMIE (CHM) & PHYSIQUE (PHY)</i>
Etablissement :	<i>FDS</i>
Public cible :	<i>Etudiants de niveau Licence</i>
Semestre :	2
Pré-requis :	COURS CHM 103
Disponibilité :	<i>Jeudi ; 11h – 16h ; Bureau CHM14</i>

Enseignant responsable de l'UE :

SABI Kokou

Maître de Conférences

Chimie Atmosphérique

Email : sabikokou@yahoo.fr / ksabi@univ-lome.tg

Tel : (228) 90 01 31 41

DESCRIPTION DE CHM 103

OBJECTIFS

▪ Objectif général :

Sur la base du cours CHM 103 : Chimie en solution, les étudiants devraient être capables de résoudre les exercices proposés.

▪ Objectifs spécifiques :

A la fin des séances des TD, les étudiants seront capables de :

- (1) Etablir les équilibres des réactions acido-basiques, calculer leur pH et maîtriser les applications portant aux solutions aqueuses diluées ainsi que les titrages acido-basiques visant la détermination de la concentration de l'acide ou de la base ;
- (2) Etablir les équilibres d'oxydoréduction en phase liquide et maîtriser les diverses applications ;
- (3) Maîtriser les équilibres des différentes réactions de complexation et les méthodes de calcul de leur pH ;
- (4) Maîtriser les équilibres les réactions de précipitation et les méthodes de calcul de leur pH.

CONTENU DES TD

Les exercices proposés abordent les généralités sur les réactions acido-basiques (hypothèses et concepts, réactions acido-basiques et forces des couples ainsi que l'acidité des solutions), les réactions « rédox » (échanges d'électrons entre des anions, des cations ou des molécules neutres) ; les différentes réactions de complexation et les réactions de précipitation ainsi que les méthodes de calcul et les diverses applications.

PLAN DU CONTENU DES TD

Les exercices sont fournis pour les six (06) chapitres abordés dans le cours de CHM 103 : Equilibres en solutions aqueuses à savoir :

- Chapitre 1 : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE
- Chapitre 2 : CALCUL DU pH DES SOLUTIONS AQUEUSES
- Chapitre 3 : TITRAGES ACIDO-BASIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES
- Chapitre 4 : EQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION
- Chapitre 5 : REACTIONS DE COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE
- Chapitre 6 : REACTIONS DE PRECIPITATION

SERIE N°1

C_{HAPITRE} **1** :

RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Prérequis :

- **Equivalent**
- **Titre d'une solution (normalité N, molarité M, concentration massique T)**
- **Indicateurs colorés**
- **Dosage acido-basique, dosage redox**
- **Calcul de précision**

Exercice I : DILUTION D'UNE SOLUTION

- 1.) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 125ml d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl, de concentration C_1 , pour que cette concentration soit divisé par 8 ? Dans cette solution diluée la quantité d'ions Cl^- est égale à 0,0125 mol. Quelle était la concentration C_1 ?
- 2.) On dispose de 125ml d'une autre solution aqueuse de NaCl de molarité 3 M. Quel volume d'eau faut-il ajouter à ce volume de solution pour obtenir une solution 0,25M en NaCl ?

Réponses : 1°) $V_{\text{eau}}=875\text{ml}$; $C_1=0,1\text{mol.l}^{-1}$; 2°) $V_{\text{eau}}=1375\text{ml}$.

Exercice II : CONCENTRATIONS MOLAIRES

- 1.) Calculer puis comparer les concentrations molaires des ions contenus dans les solutions aqueuses suivantes $C_{\text{NaCl}}=0,002\text{ M}$; $C_{\text{CaCl}_2}=0,002\text{ M}$; $C_{\text{FeCl}_3}=0,002\text{ M}$.
- 2.) On dispose dans l'eau 0,1 mol de MgCl_2 , 0,2 mol de KCl et 0,4 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Après ajustement du volume final à 2 litres, calculer les concentrations des ions en mol.l^{-1}

Réponses : 2°) $[\text{Mg}^{2+}] = 0,05\text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 0,2\text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{K}^+] = 0,1\text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Al}^{3+}] = 0,2\text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,6\text{ mol.l}^{-1}$

Exercice III : TITRE DES APERITIFS

Pour préparer un verre de "Kir", on mélange 25 ml de crème cassis titrant 18° alcoolimétrique et 75 cm^3 de vin blanc à 12°. Le titre, exprimé en degrés alcoolimétriques, est le pourcentage en volume d'alcool pur $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dans la solution.

- 1.) Déterminer le volume d'alcool pur contenu dans ce verre et le titre alcoolimétrique de cet apéritif.
- 2.) Quelle est la molarité d'alcool sachant que la masse volumique de l'alcool pur est $0,8\text{Kg.cm}^{-3}$?
- 3.) Lors de la préparation d'un vin de noix, on fait macérer une dizaine de noix vertes dans 200 cm^3 de marc titrant 45°. Le volume de la solution non récupérée après élimination des noix par filtration est de 190 cm^3 et le titre reste proche de 45°. On ajoute ensuite du vin rouge à 13° pour terminer la préparation.

Calculer le volume de vin à ajouter de façon à atteindre le titre de 16° nécessaire pour empêcher le développement des microorganismes. Quel est le volume total de l'apéritif ainsi préparé ?

La masse molaire de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est de $M= 46\text{g.mol}^{-1}$.

Réponses : 1°) $V_{\text{alcool}}= 13,50\text{ cm}^3$; $T = 13,5^\circ$; 2°) $M = 2,348\text{ mol.l}^{-1}$; 3°) $V = 2030\text{ cm}^3$

Exercice IV : DOSAGE REDOX

En très fortement acide le bromate de potassium KBrO_3 se comporte comme un oxydant et se transforme en bromure.

- 1.) Ecrire cette transformation en faisant figurer les électrons et calculer la molarité et le titre massique d'une solution décimale de KBrO_3 .
- 2.) Au moyen de la solution précédente, on dose une solution de sulfate ferreux préparée à partir du sel de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 - a) Ecrire l'équation bilan du dosage
 - b) L'équivalence obtenue correspond aux conditions suivantes : 10 ml de la solution de KBrO_3 sont neutralisés par 12,4 ml de solution de fer ferreux. Quelles sont la normalité, la molarité et le titre massique de la solution de fer ferreux. On donne $\text{Br} = 80$, $\text{K} = 39$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{H} = 1$ et $\text{Fe} = 56$.

Réponses : 1°) $M_{\text{KBrO}_3} = 0,0166 \text{ mol.l}^{-1}$ et $T_{\text{KBrO}_3} = 2,78 \text{ g.l}^{-1}$; 2-b) $N = M = 0,08$; $T = 22,24 \text{ g.l}^{-1}$

Exercice V : SEL DE MOHR

- 1.) Le sel de Mohr est un sel complexe de fer utilisé pour préparer des solutions de concentration bien définie, en Fe^{2+} . Sa formule est $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 392 \text{ g.mol}^{-1}$).

Quelle masse de ce sel faudra-t-il dissoudre dans l'eau pour obtenir 100 ml d'une solution de concentration en ions Fe^{2+} égale à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$? Dans cette solution, quelle sera la concentration en ions SO_4^{2-} ?

- 2.) On veut préparer avec précision 200 ml d'une solution de même concentration en ions SO_4^{2-} que la solution précédente mais ne comportant pas d'ions Fe^{2+} . On utilise pour cela du sulfate de sodium hydraté solide $\text{NaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 268 \text{ g.mol}^{-1}$). Quelle quantité faudra-t-il en dissoudre ? Si on part de Na_2SO_4 ($M = 142 \text{ g.mol}^{-1}$), quelle quantité devra-t-on utiliser ?

Réponses : 1°) $m = 3,92 \text{ g}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ M}$. 2°) $m = 10,72 \text{ g}$; $m_{\text{anhydre}} = 5,68 \text{ g}$.

SERIE N°2

C HAPITRE 2 :

CALCUL DU pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

Prérequis :

- Electoneutralité d'une solution
- Constantes d'équilibre en solution aqueuse (hydrolyse, acidité, basicité, ...), constante ionique de l'eau
- Potentiel d'hydrogène pH
- Approximation sur l'autoionisation de l'eau, la dissociation d'un acide, d'une base

Exercice I: CONDITION D'ELECTRONEUTRALITE

On analyse une solution aqueuse à 25°C dont le pH est égal à 3. On trouve les concentrations ioniques suivantes : $[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

L'analyse totale de la solution montre qu'elle contient également des ions nitrate. Calculer la concentration en ions nitrate $[\text{NO}_3^-]$.

Réponse : $[\text{NO}_3^-] = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

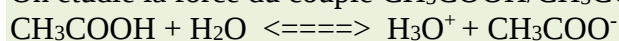
Exercice II : pH DE L'EAU PURE ET LA TEMPERATURE

Le produit ionique de l'eau vaut $\text{p}K_{e,1} = 14,534$ à 283 K et $\text{p}K_{e,2} = 13,833$ à 303 K. Sachant que le pH de l'eau varie avec la température T selon une relation du type $\text{pH} = \frac{A}{T} + B$, A et B étant des constantes, calculer le pH de l'eau pure à 323 K.

Réponses : pH = 6,609

Exercice III : FORCE DE L'ACIDE ACETIQUE

On étudie la force du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ dans l'eau :



Les données thermodynamiques suivantes sont fournies à 298 K :

	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
$\Delta_f H^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	-488,44	-285,85	-488,86	-285,85
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	179,34	69,87	86,83	69,87

- 1.) Déterminer la constante d'acidité K_a de l'acide acétique à 25°C.
- 2.) Que devient cette constante à 70°C en faisant l'approximation que les enthalpies et les entropies sont indépendantes de la température entre 25 et 70°C ?
- 3.) Les solutions d'acide acétiques auront-elles tendance à être plus ou moins acides à 70°C qu'à 25°C ?

Réponses : 1°) $K_a(298) = 1,74 \cdot 10^{-5}$; 2°) $K_a(343) = 1,70 \cdot 10^{-5}$

Exercice IV : LE SULFURE D'HYDROGENE

Le sulfure d'hydrogène par liquide donne lieu à une réaction de dissociation analogue à celle de l'eau ou de l'ammoniac liquide, selon l'équation-bilan : $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{S}^+ + \text{HS}^-$

- 1.) Indiquer quel est l'ion (H_3S^+ ou HS^-) qui joue dans le sulfure d'hydrogène liquide, un rôle analogue à celui de l'ion hydronium dans la dissociation de l'eau.
- 2.) Définir le pH dans le sulfure d'hydrogène liquide.

Exercice V : FORCE DES COUPLES ACIDO-BASIQUES

On donne le tableau suivant, concernant les acides et les bases définis selon Bronsted :

	Couple 1	Couple2	Couple3	Couple4
Forme acide	HSO_3^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		
Forme basique			HSO_3^-	HS^-
Ka à 25°C	$6,33 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-7}

- 1.) Compléter ce tableau et calculer le pKa de chaque couple
- 2.) Quelles sont les espèces amphotères ?
- 3.) Pour chaque couple, déterminer l'espèce prédominante à pH = 3 ; à pH = 7 et à pH = 11.

Exercice V : ACIDE PERCHLORIQUE – ACIDE HYPOCHLOREUX

- 1.) L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort et l'acide hypochloreux HClO est un acide faible pour lequel $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$ ($\text{pK}_a = 7.52$). On dispose d'une première solution aqueuse contenant 10^{-4} mole par litre d'hypochlorite de sodium NaClO et d'une seconde solution aqueuse contenant 10^{-4} mole par litre de perchlorate de sodium NaClO_4 .

Calculer leurs pH respectifs.

- 2.) En prenant 50 ml de chacune des deux solutions précédentes d'hypochlorite de sodium et de perchlorate de sodium, On prépare une nouvelle solution, dont on calculera le pH.
- 3.) Que devient ce pH par addition de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide chlorhydrique ?

Réponses : 1°) pH = 10,26 ; pH = 7 ; 2°) pH = 10,11 ; 3°) pH = 7,52

SERIE N°3

C HAPITRE **3** :

TITRAGES ACIDO-BASIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES

Prérequis :

- Calcul du pH
- Réactions prépondérantes

Exercice I : CALCUL DE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

- 1.) Une solution d'hypochlorite de sodium, NaClO , a un $\text{pH}=9,7$ pour une concentration de $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer le pK_a du couple HClO/ClO^- .
- 2.) L'acide maléique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, noté H_2A a pour $\text{pK}_a=2,0$ et $6,3$. Déterminer le pH pour une concentration de H_2A égale à :
 - a.) $C=10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
 - b.) $C=5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- 3.) Calculer le pH des mélanges suivants :
 - a.) $\text{HClO } 0,1 \text{ mol.l}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,2 \text{ mol.l}^{-1} + \text{NaOH } 0,35 \text{ mol.l}^{-1}$;
 - b.) $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.l}^{-1} + \text{SO}_{2\text{aq}} \text{ } 0,05 \text{ mol.l}^{-1} + \text{KOH } 0,24 \text{ mol.l}^{-1}$
- 4.) Calculer le pH des acides faibles suivants :
 - a.) $\text{HF } 0,1 \text{ mol.l}^{-1} + \text{CH}_3\text{COOH } 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$
 - b.) $\text{HF } 0,1 \text{ mol.l}^{-1} + \text{HCOOH } 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

On donne:

$\text{pK}_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$; $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$;
 $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $\text{pK}_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,0$;
 $\text{pK}_a(\text{SO}_{2\text{aq}}/\text{HSO}_3^-) = 1,9$; $\text{pK}_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$
 $\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$; $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,28$;
 $\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$

Réponses : 1) $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$; 2- a) $\text{pH} = 2,2$; b) $\text{pH} = 3,3$; 3- a) $\text{pH} = 1,72$;
b) $\text{pH} = 7,38$; 4-a) $\text{pH} = 2,1$; b) $\text{pH} = 2,07$

Exercice II : INFLUENCE DE CO_2 SUR LE pH DE NH_4Cl

Le pH de NH_4Cl à $0,01 \text{ M}$ est inférieur à la valeur calculée ($\text{pK}_a = 9,2$ pour l'acide NH_4^+) à cause de la dissolution du dioxyde de carbone contenu dans l'air qui donne $[\text{CO}_2] = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $\text{CO}_{2\text{aq}}$ étant un diacide ($\text{pK}_{a1} = 6,4$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$). Calculer le pH de cette solution.

Réponses : $\text{pH} = 5,3$

Exercice III : DERIVE DU SULFURE D'HYDROGENE

Pour H_2S , $\text{pK}_{a1} = 7$; $\text{pK}_{a2} = 13$ et pour NH_4^+ $\text{pK}_a = 9,2$. Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes de concentration $C = 0,01 \text{ M}$:

- 1.) NH_4HS
- 2.) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Réponses : 1) $\text{pH} = 8,1$; 2) $\text{pH} = 9,2$

Exercice IV : MELANGES DIVERS

- 1.) On mélange 10 cm^3 de CH_3COOH ($\text{pK}_1 = 4,7$) et 6 cm^3 de NaA ($\text{pK}_2 = 4$), chacune à $0,1 \text{ M}$. Quel est le pH du mélange ?
- 2.) On mélange $0,1 \text{ mol}$ de H_2S ($\text{pK}_1 = 7$ et $\text{pK}_2 = 13$) et $0,1 \text{ mol}$ de NH_3 (NH_4^+ , $\text{pK}_3 = 9,2$) dans un litre d'eau. Quel est le pH du mélange ?

Réponses : 1) pH = 4,2 ; 2) pH = 8,1

Exercice V : SOLUTION D'ACIDE SULFUREUX

L'acide sulfureux H_2SO_3 est un diacide dont les pK_a sont $\text{pK}_{a1} = 1,8$ et $\text{pK}_{a2} = 7,2$.

- 1.) Quel est le pH d'une solution aqueuse de cet acide à la concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$?
- 2.) Préciser les trois approximations qui permettent d'établir la formule approchée utilisée.
- 3.) Quel est le pH d'une solution aqueuse de NaHSO_3 aux concentrations $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ et $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$?
La relation servant à ce calcul sera établie.

Réponses : 3) pH = 4,5

Exercice V : COURBE DE DOSAGE

Un volume V_0 d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque est dosée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Lors du dosage, on mesure le pH de la solution à l'aide d'un pHmètre. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant :

V_{NaOH} (mL)	0	1,00	3,00	6,00	9,00	9,50	9,90	10,00	10,10	11,00
pH	2,9	3,8	4,4	5,0	5,8	6,1	6,8	8,7	10,7	11,7

1. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$.
2. Quelles particularités de la courbe indiquent que l'on a affaire à un dosage d'un acide faible par une base forte ?
3. Déterminer graphiquement la valeur du pK_a de l'acide éthanóïque.
4. A partir de quel point de la courbe peut-on déterminer la concentration de la solution d'acide éthanóïque ? Calculer cette concentration.
5. Retrouver, par le calcul, la valeur du pH à l'équivalence (le volume de la prise d'essai est 10 mL et $V_E = 10 \text{ mL}$).

SERIE N°4

C HAPITRE **4** :

EQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION

Prérequis :

- **Piles électrochimiques**
- **La f.e.m**
- **Formule de Nersnt**
- **Potentiel d'une pile**

Exercice I : REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Préciser si les équations-bilan suivantes représentent des réactions d'oxydoréduction. Dans l'affirmative, préciser les couples rédox qui y sont opposés.

- 1.) $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 2.) $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 3.) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AlCl}_3(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 4.) $2 \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

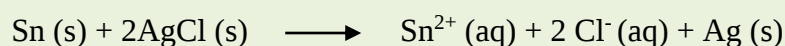
Exercice II: COUPLES REDOX EN MILIEU BASIQUE

Ecrire l'équation-bilan symbolisant la réaction d'oxydoréduction mettant en opposition, en milieu basique (NaOH) les couples rédox suivants :

- 1.) $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{BiO}_3^-(\text{aq})/\text{BiO}_2(\text{s})$
- 2.) $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})/\text{AsO}_2^-(\text{aq})$

Exercice III : FORCE ELECTROMOTRICE D'UNE CELLULE

Ecrire le diagramme de cellule correspondant à l'équation-bilan



Calculer la f.é.m. standard de la cellule et donner l'expression littérale de sa f.é.m.

Données : $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22 \text{ V}$

Exercice IV : CELLULE ELECTROCHIMIQUE

La f.é.m. de la cellule électrochimique représentée par le diagramme :

$\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1})||\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1})|\text{Zn}$ est égale à $-1,1 \text{ V}$

Préciser la réaction chimique qui produit l'énergie électrique lorsque cette cellule est utilisée en tant que générateur électrique. Indiquer le pôle + et le pôle - de la pile et lorsqu'elle débite, le sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit extérieur.

Exercice V : PILE

Une pile est constituée de deux compartiments (1) et (2) reliés par une jonction :

(1) électrode de Cd plongeant dans une solution contenant des ions Cd^{2+} dont la concentration est égale à 1 mol.l^{-1}

(2) électrode de Pt plongeant dans une solution contenant des ions Cr^{3+} et des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à la concentration de 1 mol.l^{-1} (solution de pH=0).

- 1.) Déterminer la force électromotrice de la pile ainsi constituée.
- 2.) En déduire $\Delta_r G$ de la réaction chimique qui a lieu lorsque la pile débite.

Données : $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,4 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Cd}) = 1,18 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,23 \text{ V}$

Exercice IV : PILE DE CONCENTRATION

On réalise une pile à 2 compartiments, séparés par un pont salin (ou un séparateur poreux). Les 2 électrodes sont en platine.

Le compartiment 1 de la pile contient une solution du mélange $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (avec $[\text{MnO}_4^-]=10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Mn}^{2+}]=10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et $\text{pH}=2$).

Le compartiment 2 contient une solution du mélange $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ (avec $[\text{ClO}_3^-]=10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Cl}^-]=10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et $\text{pH}=1$).

La température est la température ambiante.

- 1.) Quels sont les équilibres aux électrodes lorsque la pile ne débite pas ? Quelle est alors la polarité de la pile et combien vaut la f.é.m. ?
- 2.) Quelle est la réaction globale de décharge ? Est-ce un équilibre chimique ?
- 3.) On réalise une autre pile avec une solution identique dans le compartiment 1, mais avec une autre solution de $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ dans le compartiment 2 (avec $[\text{MnO}_4^-]=10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Mn}^{2+}]=10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et $\text{pH}=2$). Quelle est la polarité de la pile et combien vaut sa f.é.m. ?
- 4.) Même question que ci-dessus, mais le pH de la solution 2 est égal à 1.

Réponses : 1°) f.é.m. = 0,083 V ; 3°) f.é.m. = 0,012V ; 4°) f.é.m.= 0,084V.

Exercice VII : TITRAGE DE L'EAU OXYGENEE PAR LE PERMANGANATE

Dans un bécher, on dispose d'une eau oxygénée H_2O_2 ; $C_0 = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$ tamponnée à $\text{pH}=0$. On titre $V_0 = 10 \text{ ml}$ par du permanganate de potassium $1/60 \text{ mol.l}^{-1} = C$.

- 1.) Déterminer le volume à l'équivalence de MnO_4^- versé et le volume gazeux de O_2 libéré dans les conditions CNTP.
- 2.) On pose $x = V/V_0$. Donner les expressions du potentiel de la solution $E = f(x)$ pour $x < 1$; $x = 1$ et $x > 1$.

Données : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$.

SERIE N°5

C HAPITRE **5** :

REACTIONS DE COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE

Exercice I :

Préciser l'indice de coordination du métal central dans chacun des quatre complexes :

- 1) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: pentacarbonylfer.
- 2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: ion diammineargent(I).
- 3) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$: ion tétrachlorocobaltate(II).
- 4) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$: ion dichlorobiséthylènediammincobalt(III)

Exercice II :

Nommer les complexes suivants : $[\text{HgI}]^+$; $[\text{ZnOH}]^+$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$; $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{NO})]^-$ et $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

Exercice III :

Soit le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Ecrire son équilibre de dissociation. Donner l'expression de K_d et préciser sa valeur sachant que $\text{p}K_d=7,4$.

Exercice IV :

Calculer la valeur pL pour les deux complexes à la concentration de $0,1 \text{ mol/L}$: 1) CaY^{2-} , $\text{p}K_D = 10,6$ et 2) AgNO_3 , $\text{p}K_D = -0,3$. Conclusion

Exercice V :

Comparer la stabilité des complexes suivants ; FeY^{2-} , $\text{p}K_d=14,3$; FeY^- , $\text{p}K_d=25,1$; HgY^{2-} , $\text{p}K_d=21,8$; BaY^{2-} , $\text{p}K_d=7,8$.

Exercice VI :

Ecrire la réaction de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; exprimer la constante de stabilité et calculer sa valeur.

Exercice VII :

Un litre de solution est préparé par dissolution de $0,10 \text{ mol}$ de chlorure de calcium et d'une quantité n d'éthylènediaminetétraacétate de sodium ($4 \text{ Na}^+ + \text{Y}^{4-}$). Quel est en ne considérant que les réactions de complexation l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

- 1) $n = 0,02 \text{ mol}$?
- 2) $n = 0,10 \text{ mol}$?
- 3) $n = 0,15 \text{ mol}$?

Donnée ; CaY^{2-} : $\text{p}K_d = 10,7$.

SERIE N°6

C HAPITRE 6 :

REACTIONS DE PRECIPITATION

Prérequis :

- Solubilité, produit de solubilité
- Réactions de précipitation, de complexation et leurs constantes

Exercice I : SOLUBILITE ET PRODUIT DE SOLUBILITE DE CuBr

La solubilité du bromure cuivreux CuBr est de 10,45 mg par litre d'eau à 25°C. On donne : Cu : 63,5 ; Br : 80 ; O : 16 ; N : 14 et K : 39 en g/mol

- 1.) Calculer le produit de solubilité K_s de CuBr à 25°C.
- 2.) Calculer la solubilité de CuBr en mg/l :
 - a.) dans une solution de CuNO_3 10^{-2} mol/l ;
 - b.) dans une solution de KNO_3 10^{-2} mol/l .

CuNO_3 et KNO_3 se dissocient totalement en solution.

Réponses : 1) $K_s = 5,303 \cdot 10^{-9}$; 2a) $s = 7,61$ mg/l; b) $s' = 10,45$ mg/l

Exercice II : BaSO₄, SEL PEU SOLUBLE

BaSO_4 est un sel peu soluble dans l'eau. Son produit de solubilité à 25°C est : $K_s = 0,96 \cdot 10^{-10}$.

- 1.) Calculer sa solubilité dans l'eau à 25°C en mol.l⁻¹ et en g/l.
- 2.) Calculer sa solubilité dans une solution $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de molarité 0,01 mol.l⁻¹.

Le sulfate d'ammonium est entièrement dissocié en solution aqueuse à 25°C. On donne : Ba : 137 ; S : 32 et O : 16 g/mol

Réponses : 1) $s = 9,57 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹ ou $2,23 \cdot 10^{-3}$ g/l ; 2) $s' = 0,916 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ ou $2,134 \cdot 10^{-6}$ g/l.

Exercice III : LE FLUORURE DE BARYUM

- 1.) Calculer la solubilité du fluorure de baryum, BaF_2 dans l'eau pure à 25°C.
- 2.) Quelle doit être la concentration en fluorure de sodium, dans une solution aqueuse, si l'on veut que la solubilité du fluorure de baryum dans cette solution soit de 10^{-4} mol.l⁻¹ à 25°C ? On donne $K_s(\text{BaF}_2) = 1,05 \cdot 10^{-6}$.

Réponses : 1) $s = 6,403 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹; 2) $[\text{NaF}] = 0,1023$ mol.l⁻¹.

Exercice IV : PRECIPITATION DE AgIO₃

A 100 ml d'une solution de AgNO_3 10^{-3} mol.l⁻¹, on ajoute 100 ml d'une solution NaIO_3 $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Le produit de solubilité de AgIO_3 vaut $10^{-7,3}$.

- 1.) Montrer qu'il apparaît un précipité
- 2.) Calculer la quantité de précipité qui se forme.

On donne : AgIO_3 : 282,8 G/mol

Réponses : 2) $n = 2,372 \cdot 10^{-5}$ mol.

Exercice V : CALCUL URINAIRE

L'oxalate de calcium, constituant exclusif des calculs urinaires, est un solide ionique (Ca^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) peu soluble dans l'eau ($K_s = 10^{-8,6}$). Sa masse molaire est de 128 g/mol.

- 1.) Quelle est la solubilité de CaC_2O_4 en mol.l^{-1} et en g/l ?
- 2.) Quel volume minimum d'eau pure faut-il utiliser pour dissoudre totalement un calcul urinaire de 1,1 g ?
- 3.) L'eau distillée contient en réalité du chlorure de calcium (Ca^{2+} , 2Cl^-) à la concentration de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Quel est dans ce cas le volume d'eau minimum nécessaire pour dissoudre totalement le même calcul urinaire de 1,1 g ?

Réponses : 1) $s = 5,012 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ou $6,4152 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$; 2) $V = 171,4677 \text{ l}$;
3) $V' = 413,266 \text{ l}$

Exercice VI : LE CHLORURE D'ARGENT

La solubilité du chlorure d'argent, AgCl , dans l'eau pure, à 25°C est égale à $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ kg/l}$.

- 1.) Calculer le produit de solubilité K_s de AgCl dans l'eau pure à 25°C .
- 2.) Calculer la solubilité de AgCl dans l'eau pure à 50°C . On donne $\Delta_r H^\circ$, relatif à l'équilibre de solubilité égale à 65470 J/mol .
- 3.) Calculer la solubilité de AgCl dans une solution molaire de chlorure de sodium, NaCl , à 25°C .
- 4.) On introduit 1 g de AgCl en poudre dans un litre d'eau pure à 25°C . Décrire les phases en présence lorsque l'équilibre est atteint.
- 5.) On ajoute 1 g d'iodure de potassium, KI , partiellement soluble dans l'eau, au mélange précédent. Quelle est la composition des phases en présence à l'équilibre ?

On donne : AgCl : 143,5 g/mol ; KI : 166 g/mol ; $K_s(\text{AgI}) = 8,32 \cdot 10^{-17}$; $R = 8,314 \text{ SI}$

Réponses : 1) $K_{s,298\text{K}} = 1,753 \cdot 10^{-10}$; 2) $K_{s,323\text{K}} = 1,3553 \cdot 10^{-9}$ et $s_{323} = 3,681 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; 3) $s = 1,753 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$; 5) $[\text{K}^+] = 6,024 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{Ag}^+] = 0,9446 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 6,9686 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

