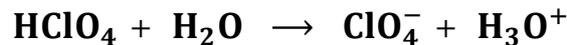


Filière: Science de la Matière Physique/ Science de la Matière Chimie
(SMPC)/ Semestre 2
Module: Chimie Générale II
Elément : Réaction Chimique
Session Printemps : rattrapage
(Durée : 1H 30)

I-1) L'acide perchlorique, HClO_4 , se dissocie dans l'eau selon la réaction :



a- Calculer les pH des solutions de HClO_4 de concentrations égales respectivement à 10^{-2} , et 10^{-8} M. Expliquer les approximations utilisées.

2) L'acide formique (HCOOH) est un acide faible. Le pH d'une solution aqueuse de cet acide de concentration égale à $C=10^{-2}$ M est égal à 2,8. Sachant que dans ce cas, le facteur de dissociation $I = \frac{K_a}{C} \ll 0,0025$:

a- Ecrire la réaction de dissociation de HCOOH dans l'eau, et calculer sa constante d'acidité (K_a).

b- Déterminer le coefficient de dissociation α de HCOOH .

II- On considère une solution saturée de l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, solide).

1) Ecrire la réaction de dissociation dans l'eau, de cet hydroxyde.

2) Le pH de cette solution étant égal à 7,4, déterminer le produit de solubilité (K_S) et pKs de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ solide.

3) On ajoute, sans variation de volume, NaOH à cette solution jusqu'à ce que son pH devienne égal à 10. Calculer la solubilité S de ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, solide) dans ces conditions.

N.B . Dans ce cas on néglige, en première approximation, les ions OH^- qui proviennent de la dissociation de H_2O .

III- Equilibrer en milieu basique, la réaction d'oxydo-réduction suivante.



IV- On considère en milieu acide, la pile suivante :



La fém de cette pile est égale **0,21V**, et l'électrode de Nickel constitue la cathode.

1) Donner les demi-réactions aux électrodes et la réaction globale

2) Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+})$

4) Calculer à l'équilibre, les concentrations $[\text{Ni}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$.

5) Quelle est la quantité d'électricité maximale débitée, dans le cas où le volume de la solution Fe^{2+} , est égal à 1L ?

Données : $E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = - 0,44 \text{ V}$, $1\text{F} = 96500\text{C}$, et $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$

Corrigé

I-1) L'acide perchlorique, HClO_4 , se dissocie dans l'eau selon la réaction :



Remarque : La dissociation est totale. HClO_4 est donc un acide fort.

a- Calculer les pH des solutions de HClO_4 de concentrations égales respectivement à 10^{-2} , et 10^{-8} M. Expliquer les approximations utilisées.

Dissociation de H_2O :

En présence d'un acide, la concentration ($[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$) des ions H_3O^+ qui proviennent de la dissociation de l'eau devient moins importante. Ainsi on a : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = [\text{OH}^-] < 10^{-7}\text{M}$.

	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	OH^-	+	H^+
En absence de l'acide		10^{-7}		10^{-7}
En présence de l'acide		X		$X < 10^{-7}$

Dissociation de HClO_4 :

Tableau d'avancement

	$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	ClO_4^-	+	H_3O^+
Initialement	C	0		X
Avancement	-C	+C		+C
Equilibre	0	C		C+X

Il faut noter que les ions OH^- proviennent uniquement de la dissociation de H_2O , dans ce cas. C'est pourquoi il est plus simple de calculer ($[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$, à partir de OH^- , ou du pOH. La concentration totale des ions H_3O^+ est donnée par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HClO}_4} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \text{C} + [\text{OH}^-]$$

- Approximation :

Dans le cas où $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HClO}_4} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ ou $\text{C} > [\text{OH}^-]$, on a

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HClO}_4} = \text{C} \text{ et } \text{pH} = -\log \text{C}$$

Puisque la concentration maximale des ions H_3O^+ qui proviennent de l'eau est égale à 10^{-7}M , on peut comparer, pour simplifier, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HClO}_4} = \text{C}$ à 10^{-7}M . Ainsi on obtient :

- Si $\text{C} > 10^{-7}\text{M}$ ou $\text{pH} < 7$, on a **pH = -logC**
- Dans le cas de l'approximation 5% (à l'équilibre, les ions H_3O^+ qui proviennent de H_2O représentent, au maximum 5% de la totalité des ions H_3O^+) on a :
- **pH = -logC si $\text{pH} \leq 6,5$ ou $\text{C} > 3 \cdot 10^{-7}\text{M}$ ou tout simplement $\text{C} > [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$**

Calcul du pH dans le cas où $\text{C} = 10^{-2}\text{M}$

$C=10^{-2}M > 310^{-7}M$, d'où $pH=-\log C=2$

On remarque que $C = 10^{-2}M \gg [OH^-] = 10^{-12}M$: Approximation justifiée.

Calcul du pH dans le cas où $C=10^{-8}M$

On remarque que $C=10^{-8}M < 10^{-7}M$, alors $pH \neq -\log C=2$. On doit calculer la concentration des ions H_3O^+ provenant de l'eau, $X = [H_3O^+]_{H_2O}$. On doit pour cela, résoudre l'équation du second degré en $[H_3O^+]$:

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = (C + X)X \rightarrow X^2 + CX - K_e = 0$$

On obtient :

$$X = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2} \text{ (Seule la racine positive est solution de l'équation considérée)}$$

D'où $X=9,5 \times 10^{-8} \Leftrightarrow [H_3O^+]_{H_2O} = [OH^-] = 9,5 \times 10^{-8}M \Leftrightarrow pOH = 7,02$ et $pH = 6,98$

On constate que $C = 10^{-8}M < [OH^-] = 9,5 \times 10^{-8}M$

Remarque

On a $[H_3O^+]_{H_2O} = 9,5 \times 10^{-8}M$, alors que $[H_3O^+]_{HClO_4} = 10^{-8}M$.

Environ 90% des ions H_3O^+ proviennent de H_2O . C'est la concentration des ions H_3O^+ provenant de l'acide qui peut être négligée dans ce cas.

2) L'acide formique (HCOOH) de concentration $C=10^{-2}M$ et $pH=2,8$ ($I = \frac{K_a}{C} \ll 0,0025$).

a) Dissociation de HCOOH

	HCOOH	\leftrightarrow	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
Initialement	C		0		≈ 0
Avancement	-X(=C α)		+X(=C α)		+X(=C α)
Equilibre	C(1- α)		C α		C α

b- Coefficient de dissociation α de HCOOH.

$$\text{On a } [H_3O^+] = C \alpha \rightarrow \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-2,8}}{10^{-2}} = 10^{-0,8} = 0,16$$

Remarque : on n'a pas besoin de la valeur de la constante K_a pour calculer α .

K_a est donnée par :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)}; I = \frac{K_a}{C} \ll 0,0025 \rightarrow \ll 1$$

$$K_a = \frac{C^2}{(1-\alpha)} = C^2 \alpha \rightarrow K_a = 10^{-2} \times (0,16)^2 = 2,56 \times 10^{-4} \rightarrow pK_a = 3,6$$

Remarque : La valeur du pK_a peut être calculée aussi à l'aide de la formule : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$

Exercice II

1) Réaction de dissociation de $Cu(OH)_2$ (solide)

	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{solide})$	\leftrightarrow	Cu^{2+}	+	2OH^-
Initialement	Solide		0		≈ 0
Avancement	-S		+S		+2S
Equilibre	Solide		S		2S

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

2) Calcul de Ks et pKs

Le pH de la solution saturée étant égal à 7,4, ce qui conduit à :

$$\text{pOH}=6,6 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$\text{Or } [\text{OH}^-] = 2S \Rightarrow S = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$\text{et } K_S = 4S^3 = 7,92 \cdot 10^{-21} \Rightarrow \text{pKs} = 20,1$$

3) Calcul de S à pH=10

$$\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{pOH} = 4 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{M}$$

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (10^{-4})^2 = 10^{-8} \cdot S$$

$$S = K_S \cdot 10^8 = 10^{-20,1+8} = 10^{-12,1} \text{M}$$

Exercice III

III- Equilibrer en milieu basique, la réaction d'oxydo-réduction suivante.



Les demi-réactions d'oxydo-réduction :

On procède par l'équilibre de matière puis par celui des Charges.

On équilibre les charges, dans un premier temps, par les ions H^+ .



Réaction globale :



On constate que la réaction globale ne dépend pas de l'acidité du milieu.

IV- On considère en milieu acide, la pile suivante :

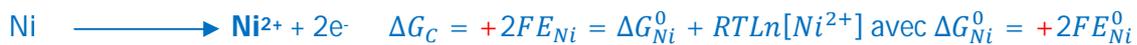


Fem= **0,21V**, Cathode : l'électrode de Nickel

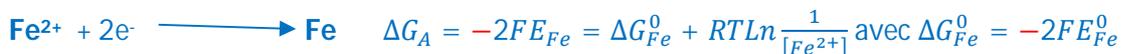
1) Donner les demi-réactions aux électrodes et la réaction globale

On sait que par convention, l'anode est le siège de l'oxydation, et la cathode est le siège de la réduction.

Electrode Ni/ Ni²⁺ : Cathode



Electrode Fe²⁺/Fe : Anode



Réaction globale :



2) Déterminer le potentiel standard E°(Ni²⁺/Ni)

$$\Delta E = fem = E_{Fe} - E_{Ni}$$

$$\Delta G_G = \Delta G_G^0 + RT \ln K = -2F\Delta E^0 + RT \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -2F\Delta E$$

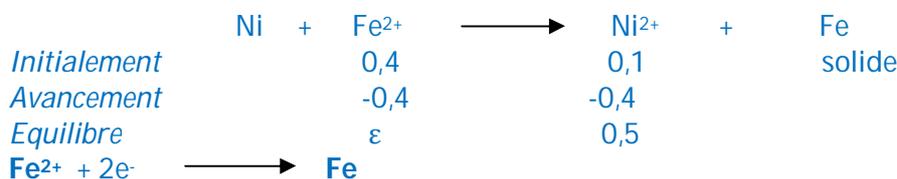
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \Delta E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \Delta E^0 + 0,03 \log \frac{0,4}{0,1} = \Delta E^0 + 0,018$$

$$\Delta E^0 = \Delta E - 0,018 \rightarrow E_{Fe}^0 - E_{Ni}^0 = (0,21 - 0,018)\text{V} = 0,19\text{V} \rightarrow E_{Ni}^0 = E_{Fe}^0 - 0,19\text{V}$$

$$E_{Fe}^0 = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44\text{V} \rightarrow E^0(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = \mathbf{-0,63\text{V}}$$

5) Quelle est la quantité d'électricité maximale débitée, dans le cas où le volume de la solution Fe²⁺, est égal à 1L ?

La quantité maximale d'électricité qui peut être débitée est fixée par le réactif Fe²⁺. Ainsi la pile va débiter jusqu'à épuisement du fer(II).



La quantité d'électricité Q_{max} est telle que :

$$Q_{\text{max}} = 2F \times 0,4 = \mathbf{77200\text{C}}$$

La quantité d'électricité maximale qui peut être débitée est **77200C /L** de solution à l'anode (Fe²⁺/Fe) égal à 1 litre. Dans le cas où ce volume est V on a : **Q'_{max} = 77200xV**, pour V=1L on obtient : **Q'_{max} = 77200C**