

Faculté des sciences.

Département de chimie

Série N°1

3^{ème} année licence LMD (analytique)

Exercice n°1 : Concentration molaire et électro-neutralité d'une solution ionique.

On constitue deux solutions de 100 mL chacune, par dissolution de :

a) 0,111 g de chlorure de calcium anhydre CaCl_2 , b) 58,5 mg de perchlorate d'aluminium non hydraté $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ (cristallisé avec 9 H_2O).

Calculer pour chacune d'elles, la concentration molaire du sel et celle de ses ions constitutifs.

Contrôler l'électro-neutralité de ces solutions.

Exercice n° 2 : Constitution d'une solution acide diluée à partir de l'acide concentré.

On dispose d'une solution d'acide nitrique commercial à 70 %. Elle sera utilisée pour constituer les solutions diluées des questions suivantes.

a) Comment procéder pour constituer 200 mL d'une solution de concentration $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide nitrique ?

b) Comment procéder pour constituer 200 g d'une solution de molalité $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$ en acide nitrique ?

c) Mêmes questions pour constituer respectivement 200 mL d'acide nitrique à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ et 200 g d'acide nitrique de molalité $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol./kg}$.

Exercice n°3 : Mélanges de solutions ioniques

Les questions pour chacune des questions, les volumes seront supposés additifs.

Exo 3- Série 1

1- On mélange volume à volume deux solutions, contenant respectivement 1 mol.L^{-1} de sulfate de fer (III) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de perchlorate de magnésium. Calculer la concentration de chaque ion dans la solution finale. Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Précision. La solution est suffisamment acidifiée pour que l'hydroxyde de fer (III) ne précipite pas. Les ions provenant de l'acide ajouté ne seront pas pris en considération.

2- Quels volumes de solutions contenant respectivement $0,5$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de sodium doit-on mélanger pour obtenir 2 L d'une solution de NaCl à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$?

Suite de la solution de l'exo-2 - Série 1

5.3⁴ Constitution d'une solution acide diluée à partir de l'acide concentré

Une solution d'acide nitrique à 70 % contient 70 g d'acide dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g d'acide pour 30 g d'eau.

La masse molaire de l'acide nitrique est : $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g.mol}^{-1}$.

a) Dans 200 mL, soit 0,2 L, d'une solution à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, il y a :

$$0,2 \times 0,15 = 0,03 \text{ mol de HNO}_3$$

Soit m (en g) la masse d'acide concentré à peser et à diluer avec de l'eau dans une fiole jaugée de 200 mL pour obtenir la solution désirée. La masse m doit représenter 0,03 mol de HNO_3 . Donc :

$$\frac{70}{100} \times m = 0,03 \quad \text{soit : } \boxed{m = 2,7 \text{ g}}$$

b) Pour constituer les 200 g de solution de molarité $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$, il faudra additionner, à un prélèvement d'acide concentré de masse m_1 (en g), une quantité d'eau de masse m_2 (en g) telle que :

$$m_1 + m_2 = 200 \quad (\text{équation 1})$$

De plus, la solution doit être telle que le rapport de la quantité de matière de HNO_3 à la masse d'eau soit égal à : $0,15 / 1000$. Sachant que, dans le prélèvement d'acide concentré, $70 m_1 / 100$ est la masse de HNO_3 et $30 m_1 / 100$ celle de l'eau, on peut écrire :

$$\frac{70 m_1 / 100}{(30 m_1 / 100) + m_2} = \frac{0,15}{1000} \quad (\text{équation 2})$$

L'ensemble des équations 1 et 2 est un système de deux équations à deux inconnues dont la résolution donne :

$$\boxed{m_1 = 2,675 \text{ g} \quad m_2 = 197,325 \text{ g}}$$

c) La solution de 200 mL d'acide nitrique à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est 1000 fois plus diluée que la solution préparée à la question a). Pour la constituer à partir de l'acide commercial, il faudra donc diluer dans une fiole de 200 mL, une masse m' d'acide concentré égale à $m / 1000$, et correspondant à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de HNO_3 ; donc :

$$\boxed{m' = 2,7 \text{ mg}}$$

À une concentration aussi faible, la masse de HNO_3 contenue dans la solution vaut :

$$3 \cdot 10^{-5} \times 63 = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad (\text{soit } 1,89 \text{ mg})$$

La solution est donc constituée en grande majorité d'eau, sa masse volumique est très voisine de celle de l'eau pure, soit 1 g.mL^{-1} , et sa masse vaut quasiment 200 g. Dans ces conditions, concentration molaire et molarité peuvent être assimilées l'une à l'autre.

$$\boxed{\text{La solution à } 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ de HNO}_3 \text{ possède une molarité de } 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}.$$

Remarque. La constitution de solutions diluées à partir de solutions concentrées se fait par pesées et non par prises d'essai de volumes donnés de la solution concentrée, et ce pour deux raisons : (i) la pesée est très précise ; (ii) les pipettes automatiques, permettant la mesure des volumes requis, sont calibrées pour l'eau et ne sont pas adaptées à l'aspiration de volumes précis de solutions denses et visqueuses comme les acides concentrés.

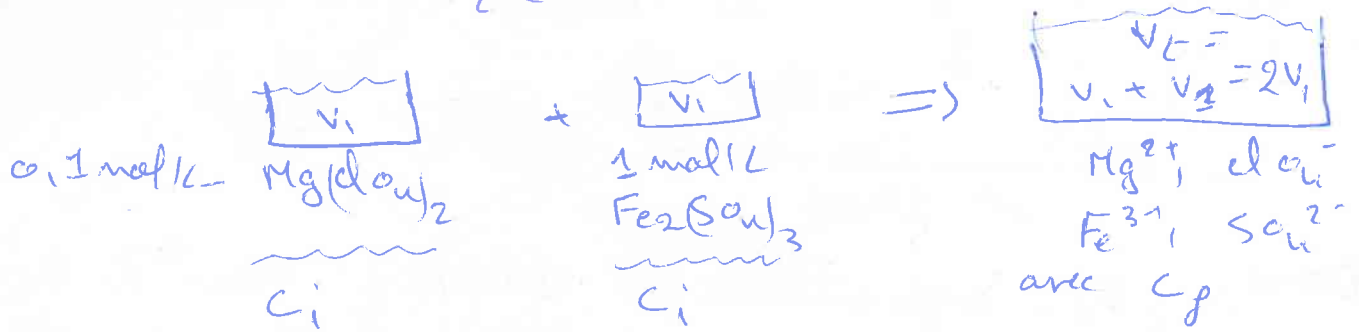
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.3

- La façon de constituer une solution diluée à partir d'une solution concentrée commerciale (utile surtout pour les acides minéraux commerciaux, et l'ammoniaque).
- La distinction entre concentration molaire et concentration molale (molarité).

5.4^e Mélanges de solutions ioniques

Exo 3 - Série 1

1. On mélange volume de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 mol/L) avec un volume de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (0,1 mol/L).



1) on calcule la concentration des 2 sels dans le mélange

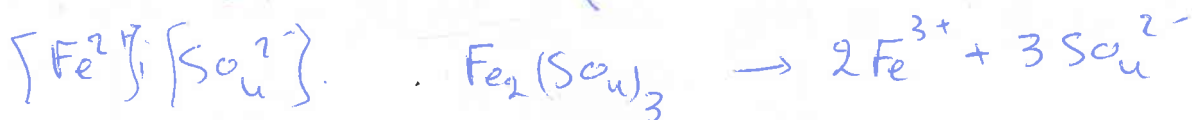
- Fe_2SO_4 en appliquant la loi de dilution :

$$c_i V_i = c_p V_p \Rightarrow c_p = \frac{c_i V_i}{V_p}$$

a) Fe_2SO_4 : $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_p = \frac{c_i V_i}{2V_1}$ } le volume du mélange final est la somme des 2 volumes c.a.d. $V_1 + V_1 = 2V_1$

$$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_p = \frac{c_i (\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)}{2} = \frac{1 \text{ mol/L}}{2}$$

la concentration de chaque ion :



D'après la réaction de dissociation

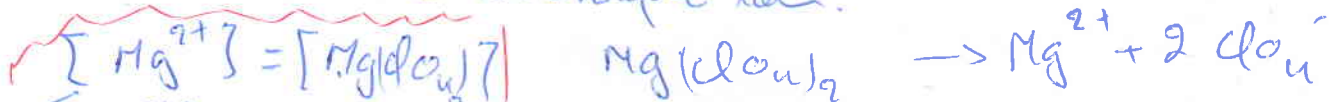
$$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{2} [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Donc : $[\text{Fe}^{3+}] = 2 [\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1 \text{ mol/L}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3 \cdot [\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 3 \cdot \frac{1}{2} = 1,5 \text{ mol/L}$$

b) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]_p = \frac{c_i V_i}{2V_1} = \frac{c_i (\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2)}{2} = \frac{0,1 \text{ mol/L}}{2}$

la concentration de chaque ion :



$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{ClO}_4^-] = 2 [\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2] = 0,1 \text{ mol/L}$$

Université Mouhamed Boudiaf M'sila

Département de chimie
Electrochimique(UEF1)

Série n°2 relation de Nernst et potentiel d'électrodes 3^{ème} année LMD(analytique)

Exercice 1

Equilibrez les équations d'oxydo - réduction suivantes :

- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{HgCl}_4 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Exercice 2

On donne les potentiels standard des deux couples redox suivants :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77$ V/ESH, Zn^{2+}/Zn $E^\circ = -0,76$ V/ESH

- Écrire la réaction qui peut se produire naturellement entre les éléments des deux couples précédents.
- À partir des potentiels standard, déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.
-Calculer le potentiel de chacune des électrodes suivantes à 25°C, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :
 - Lame d'aluminium plongeant dans une solution de chlorure d'aluminium de concentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
 - Lame de platine plongeant dans une solution à $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ en ions sulfate et $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
 - Lame de platine recouverte de noir de platine sur laquelle arrive du dichlore gazeux à la pression de 0,8 bar et plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,050 mol.L⁻¹.
Données : $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al(s)}) = -1,66$ V ; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,00$ V ; $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36$ V

Exercice n°3

On plonge une lame de platine dans une solution contenant 10^{-2} mol.L⁻¹ d'ions Fe^{2+} et 10^{-1} mol.L⁻¹ d'ions Fe^{3+} .

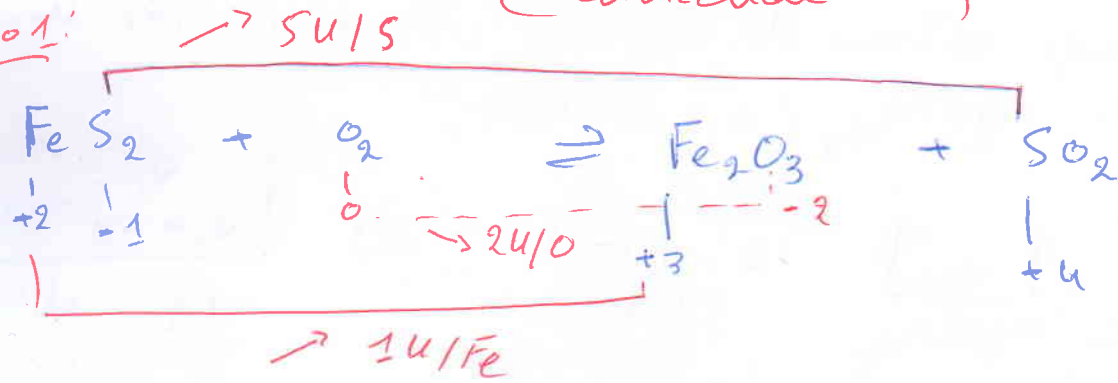
- Donner l'expression du potentiel pris par la lame de platine et calculer sa valeur.
- Etudier qualitativement les modifications qui se produisent si on impose à l'électrode de platine un potentiel égal à 0,86 V.
 - Déterminer dans ce cas les concentrations molaires des ions ferreux et ferriques. Fe^{2+} Fe^{3+}
- Quel potentiel faut-il imposer à l'électrode de platine pour que la concentration molaire des ions ferriques soit, à l'équilibre, le centième de sa valeur initiale.
donnée: potentiel normal du couple ferrique-ferreux: + 0,77 V.

Exercice 4 :

Une pile est constituée par les deux demi-piles suivantes :

- Lame de plomb dans une solution à 0,100 mol.L⁻¹ de nitrate de plomb.

Suite de la série 9
(correction)

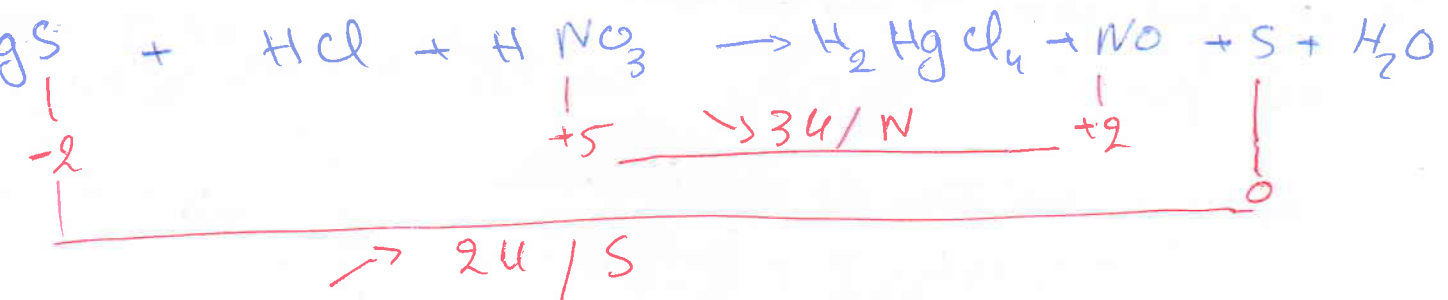
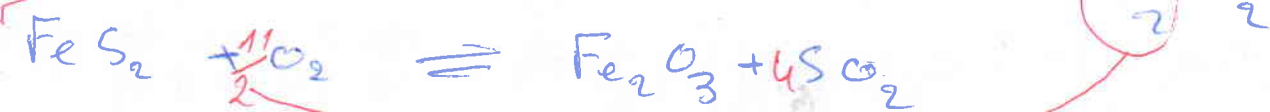


02: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe: augmentation de } 1U/Fe \\ \text{S: } \quad \quad \quad \text{de } 5U/S \end{array} \right\}$ Pour FeS_2 cela $(1+10)U \rightarrow$ augmentation

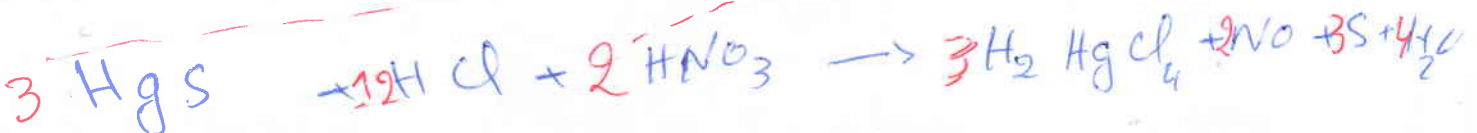
pour O: diminution de $2U/O$

03: ou résumé: $\rightarrow 1U$ par molécule de FeS_2
 $\rightarrow 2U$ par atome de O

\Rightarrow chaque $(2)\text{FeS}_2 \rightarrow 11O: \left(\frac{11}{2}\right)\text{O}_2$



$\rightarrow 3U$
 $\rightarrow 2U$ } Chaque 3 atome de S réagit avec 2N

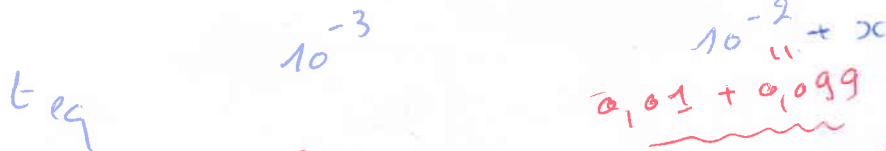
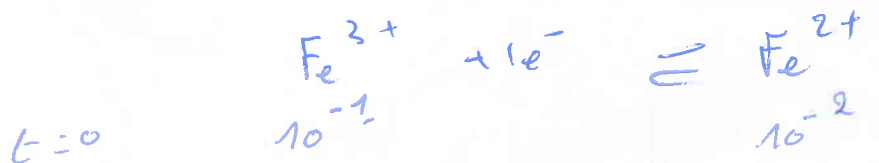


Suite de l'exo - 3 : Série 2

3 - Quel potentiel faut-il imposer à l'électrode de platine pour que la concentration molaire des ions ferrique soit, à l'équilibre, 1% centième de sa valeur initiale.

- La concentration initiale de $[Fe^{3+}]_i = 10^{-1} \text{ mol/L}$

$$[Fe^{3+}]_{eq} = \frac{1}{100} [Fe^{3+}]_i = \frac{10^{-1}}{100} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$0,01 + 0,099 \quad \epsilon =$$

$$\left. \begin{aligned} x &= 10^{-1} - 10^{-3} \\ x &= 0,1 - 0,001 \\ &= 0,99 \cdot 10^{-1} \end{aligned} \right\}$$

$$[Fe^{3+}]_{eq} = 10^{-3} \text{ mol/L} ; [Fe^{2+}]_{eq} = 0,109 \text{ mol/L}$$

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$
$$= 0,77 + 0,06 \log \frac{10^{-3}}{0,109} = 0,22$$

- lame d'argent dans une solution à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent.

1. Calculer le potentiel de chaque électrode.
2. Faire un schéma où seront indiqués les polarités de chaque électrode, le sens de circulation des électrons et du courant.
3. Ecrire les demi-équations électroniques relatives à chaque électrode et l'équation globale de fonctionnement.
4. Calculer la f.e.m en début de fonctionnement.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})) = -0,13 \text{ V}$

Exercice 5

Une pile est constituée à partir de deux demi-piles, reliées par un pont salin :

-demi-pile 1 : un fil d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

-demi-pile 2 : une lame de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Fe^{3+} à la concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

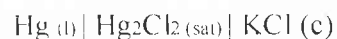
La réaction (1) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}$ a pour constante $K = 3,0$ à 25°C .

Elle peut se produire, dans un sens à déterminer, lorsque la pile débite.

1. Donner l'expression du quotient de réaction Q_r pour la réaction (1). Calculer sa valeur dans l'état initial, avant que la pile débite.
2. En déduire alors dans quel sens la réaction a lieu lorsque la pile débite.
3. Préciser la nature de l'anode et de la cathode de cette pile.
4. Faire un schéma annoté de la pile ; indiquer le sens du passage du courant et le sens du déplacement des électrons. Indiquer les polarités de la pile.
5. Donner les équations des réactions qui se produisent à chaque électrode.

Exercice 6

On considère à 298 K une électrode au calomel (Hg_2Cl_2) schématisée comme suit :



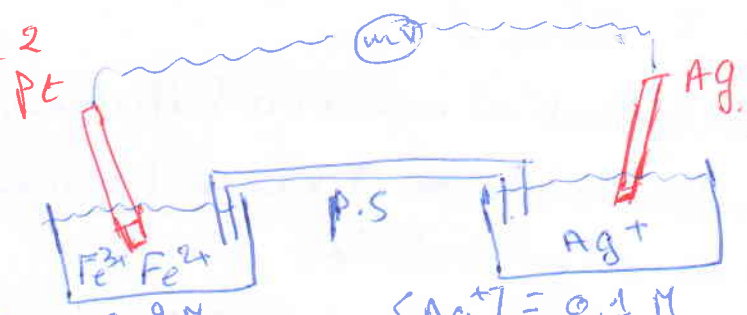
1. Lorsque la concentration c en KCl est de $0,1 \text{ M}$, son potentiel est de $0,335 \text{ V/ESH}$. En déduire le produit de solubilité K_s du chlorure mercurieux Hg_2Cl_2 .

2. Calculer le potentiel de cette électrode lorsque la solution est saturée en KCl (ECS).

Quel est l'intérêt de cette électrode par rapport à la précédente ?

Données : $K_s(\text{KCl}) = 12,25$; $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,789 \text{ V/ESH}$

Exercice 5: Série 2



$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,2 M$$

$$[Ag^+] = 0,1 M$$

La réaction $Fe^{2+} + Ag^+ \rightarrow Ag_{(s)} + Fe^{3+}$; $K = 3,2 \times 10^5$

1) le quotient de la réaction Q_r

$$Q_r = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}] \cdot [Ag^+]}$$

la valeur de Q_r à l'état initial,

$$Q_{ri} = \frac{0,2}{0,2 \cdot 0,1} = 10 \quad ; \quad \boxed{Q_{ri} = 10}$$

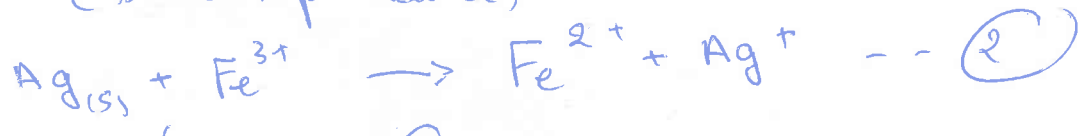
2) On remarque que $Q_{ri} > K$

Donc la réaction évolue dans le sens où Q_{ri} diminue pour K .

pour que Q_{ri} diminue il faut que :

$$[Fe^{3+}] \text{ diminue et } [Fe^{2+}] \text{ et } [Ag^+] \text{ augmentent}$$

Donc la réaction évolue dans le sens indirecte (sens spontané)



3) D'après la réaction (2).



Schéma de la pile

