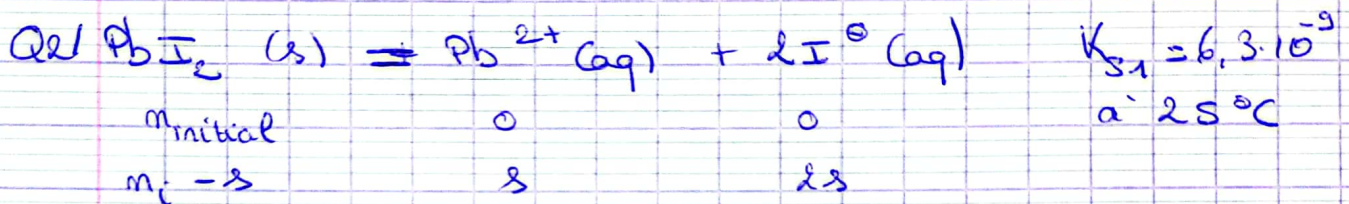


TP 07 - Chimie

I Préparation de la solution saturée de $PbI_2(s)$.

Q1/ On maximise la solubilité à haute température. Ainsi, à température ambiante, on est sûr que la solution est saturée.

Rq: Tous les solides sont plus solubles à chaud qu'à froid SAUF le calcaire (calcaire dans les bouillottes)



À l'équilibre:

$$\text{L.A.M.: } K_{S1} = Q_{\text{eq}} = \frac{[Pb^{2+}]_{\text{eq}} [I^{-}]_{\text{eq}}^2}{(c^{\circ})^3} = \frac{s \times (2s)^2}{(c^{\circ})^3}$$

$$\text{D'où } s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4} c^{\circ}} \Rightarrow s = 1,16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Rq: Pour pouvoir associer les activités aux concentrations, on a supposé la solution idéale, ce qui est discutable car elle est saturée en ions. En effet les sources d'écart à l'idéalité sont:

- * des fortes concentrations
- * la présence d'ions

$$\text{Ainsi: } \begin{cases} [Pb^{2+}]_{\text{saturé}} = s = 1,16 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [I^{-}]_{\text{saturé}} = 2s = 2,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

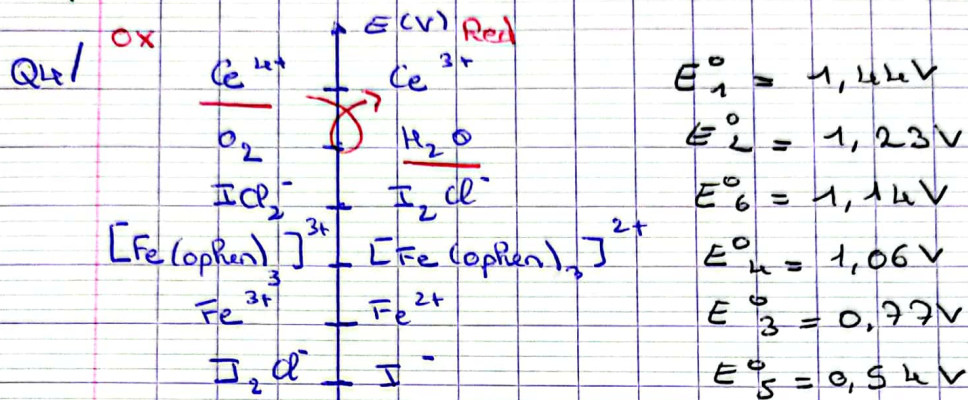
II - Titrage des ions iodure $I^{-}(aq)$ dans la solution saturée

Q3/ On acidifie la solution pour éviter la précipitation de $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, qui précipitent faiblement car leur K_S est très faible. On utilise l'acide sulfurique car SO_4^{2-}

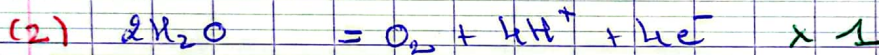
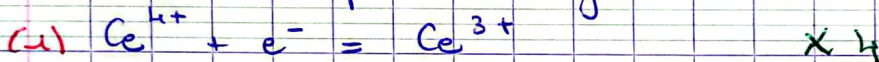
2

n'est pas un ligand et donc ne complexe pas avec les espèces mises en jeu (contrairement à Cl^-)

Rq: Tous les métaux peuvent précipiter en hydroxydes



Les ions Ce^{4+} peuvent oxyder l'eau ; la réaction étant :

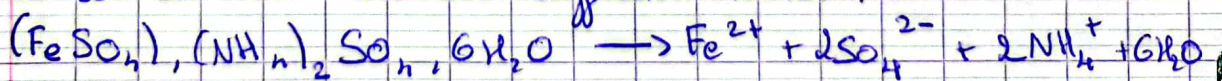


$K^0 = 10^{\frac{4 \times (E_1^0 - E_2^0)}{0,06}} = 10^{-14} \rightarrow$ réaction quantitative

Donc la solution de cérium (IV) n'est pas stable en milieu acide. On parle de solution métastable

Solution métastable: solution qui devrait thermodynamiquement ne pas exister, mais qui existe pour des raisons cinétiques.

Q5/ Pour calculer le nombre d'oxydation de Fe, on décompose le sel de Mohr en ses différents ions :



D'où no(Fe) = +II

Rq: H_2O se trouve dans les sites interstitiels du sel.

3

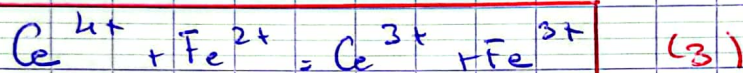
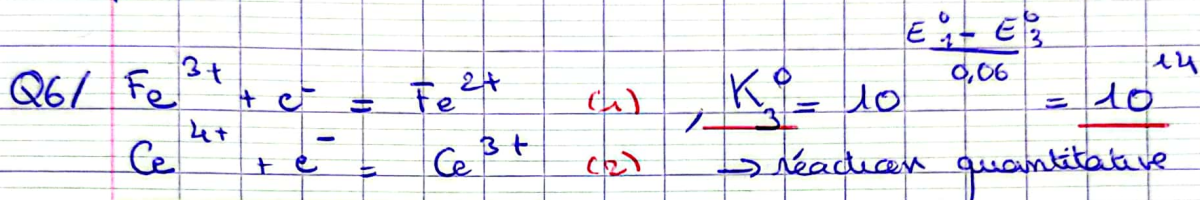
On utilise le sel de Nernst car :

* il est stable dans la solution

* il possède une grande masse molaire : on peut donc le peser précisément tout en manipulant de faibles quantités

Étalon : espèce dont on connaît la quantité

Étalon primaire : étalon caractérisé par sa pureté / stabilité / précision.



♥ Rappel : déterminer l'expression K^0 :

$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

1 e⁻ échangé

$$\Delta_r G_1^0 = -1 \times F \cdot E_1^0, \quad \Delta_r G_2^0 = -1 \times F \cdot E_3^0$$

↑
demi-équation écrite dans le sens de la réduction.

Loi de Hess : $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0 = F(E_3^0 - E_1^0)$

$$= -RT \ln(K_3^0)$$

Donc $E_3^0 - E_1^0 = -\frac{RT}{F} \ln K_3^0 = -0,06 \log K_3^0$

$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

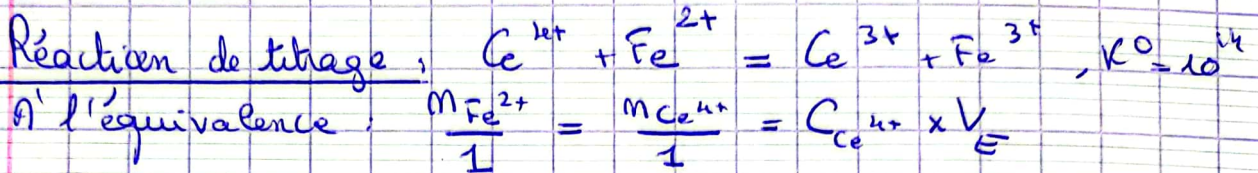
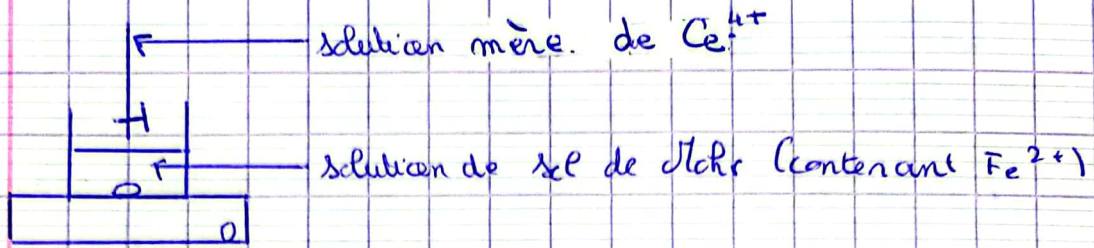
Donc $K^0 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}}$

Plus généralement :

$$\boxed{K^0 = 10^{\frac{E^0(\text{ox}) - E^0(\text{red})}{0,06}}$$

Rq : En Rédox : même avec une grande K^0 , il peut y avoir des blocages cinétiques.

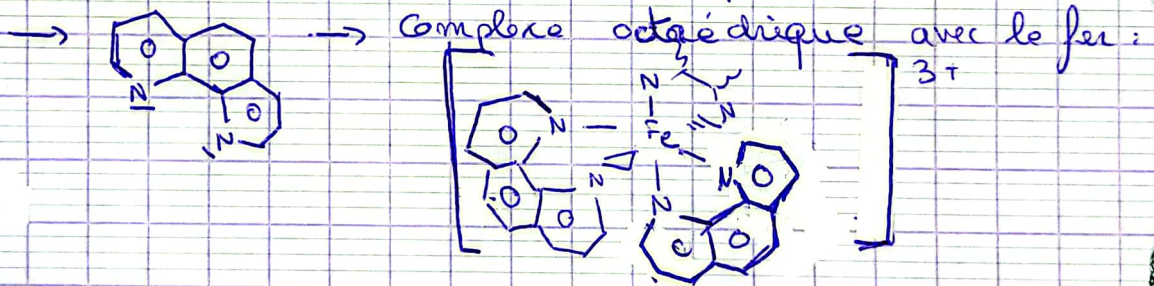
4 Q91



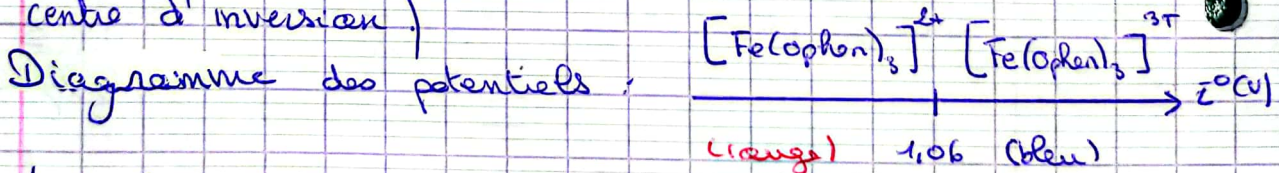
Avec $C_{Ce^{4+}} \approx 0,05 \text{ mol/L}$ et $V_E \approx 15 \text{ mL}$, on a $m_{Fe^{2+}} \approx 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Donc $m_{\text{sel}} = \frac{1}{\text{stoechiométrie de } Fe^{2+} \text{ dans le sel}} \times m_{Fe^{2+}} \times M_{\text{sel}} \approx \underline{300 \text{ mg}}$

Pour repérer l'équivalence, on utilise l'indicateur coloré suivant : la ferrioxine (anthrophéantroline)



Le complexe est chiral (pas de plan de symétrie ni de centre d'inversion).



▶ Avant l'équivalence : Fe^{2+} est majoritaire

→ la ferrioxine complexe avec Fe^{2+} → la solution est rouge

▶ Après : Tous les Fe^{2+} ont réagi avec Ce^{4+} pour former Fe^{3+} . On obtient le complexe $[Fe(\text{ophen})_3]^{3+}$.

→ la solution est bleue.

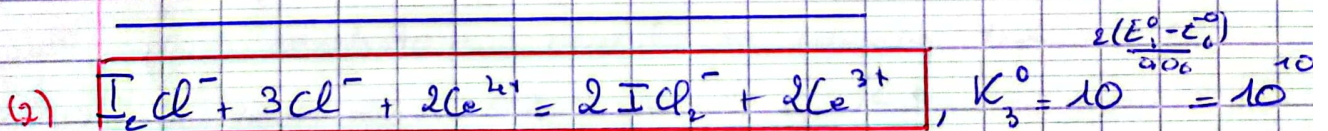
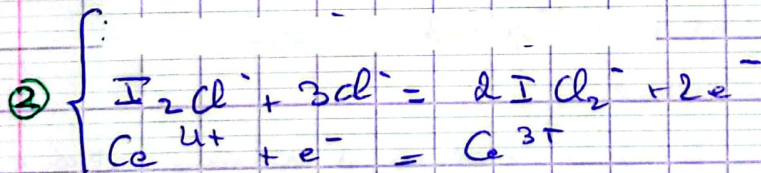
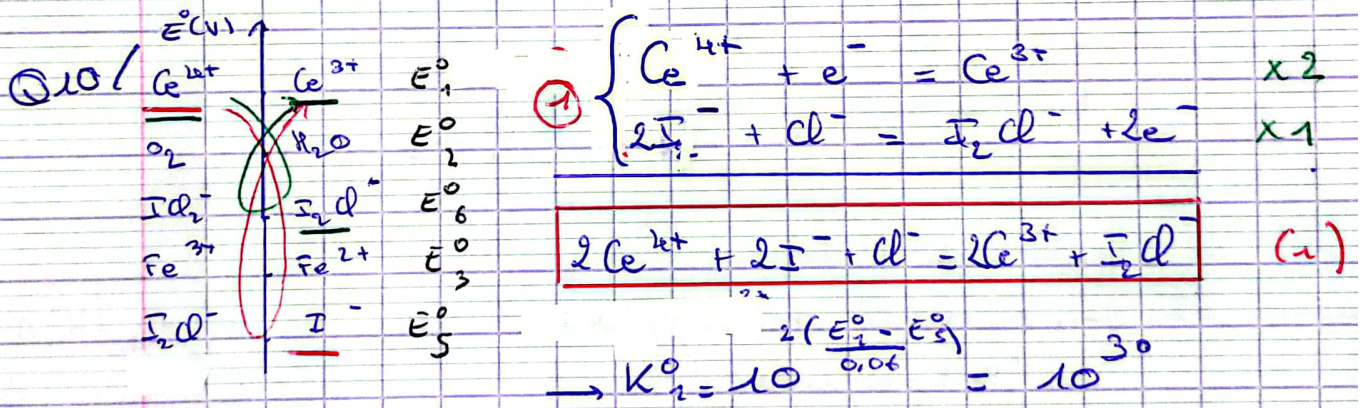
5 Q8 / Titrage expérimental : $V_E = 15,5 \text{ mL}$
 Ainsi : $C_{\text{Ce}^{4+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{V_E} = \frac{1 \times m_{\text{sel}}}{M_{\text{sel}} \times V_E}$ donc $C_{\text{Ce}^{4+}} = 4,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Incertitude - type ? ① → doute Carlo
 ② → composition des incertitudes

2^o méthode : $u(C_{\text{Ce}^{4+}}) = C_{\text{Ce}^{4+}} \sqrt{\left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{sel}})}{m_{\text{sel}}}\right)^2}$
 où $\begin{cases} u(V_E) = 0,05 \text{ mL} \\ u(m_{\text{sel}}) = 1 \text{ mg} \end{cases}$

Donc : $u(C_{\text{Ce}^{4+}}) = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Q9 / Si l'on prélève du solide le titrage est faussé : la consommation des ions I^- par la réaction de titrage fautive la solubilisation de $\text{PbI}_2(\text{s})$, modifiant la concentration initiale de I^- .



|| Pour comparer deux constantes de réaction, il faut le même coefficient stoechiométrique devant l'espèce titrante. Ici, il

6

vaut 2, donc on compare à $(10^5)^2 = 10^8$.

Ici, les deux réactions ont même stoechiométrie,
donc $\frac{K_1^0}{K_2^0} = 10^{20} > 10^8$.

→ les réactions sont successives

↳ Rapport des volumes équivalents ?

→ A l'équivalence ① : $\frac{n_{I_2^-}}{2} = \frac{n_{Ce^{4+}}}{2}$

↳ d'où $C_1 V_1 = C_{Ce^{4+}} V_{E1}$

→ A l'éq. ② : $n_{I_2 d^-} = \frac{n_{Ce^{2+}}}{2} = C_{Ce^{4+}} \frac{(V_{E2} - V_{E1})}{2}$

Or : $n_{I_2 d^-} = \frac{n_{I_2^-}}{2} = \frac{C_{Ce^{4+}} V_{E1}}{2}$

↳ d'où $\frac{C_{Ce^{4+}} V_{E1}}{2} = C_{Ce^{4+}} \frac{(V_{E2} - V_{E1})}{2} \Rightarrow V_{E2} = 2V_{E1}$



Prox des électrodes ?

→ électrode de référence (ex : $Hg | Hg_2 Cl_2 | K^+, Cl^-$)

→ électrode indicatrice

* pH-métrie : électrode de verre

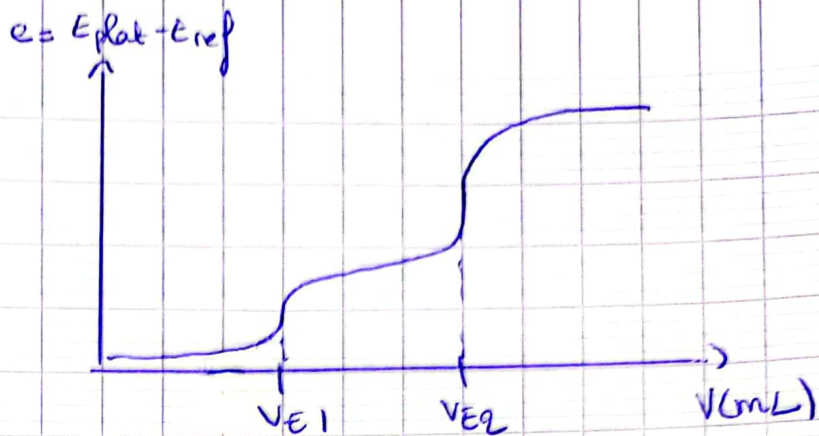
* potentiométrie

• Ici : les deux espèces d'un couple redox (Ce^{4+}/Ce^{3+})
sont présentes en solution → électrode inerte (Platine)

• Si 1 espèce redox : électrode de l'espèce
associée (ex : si présence d' Ag^+ , utilise une électrode
d'Argent)

7

Allure de la courbe :
 * ressemble à celle du titrage d'un acide fort



Electrode de 1^{re} espèce : Métal / cation métallique

ex : $\text{Ag} | \text{Ag}^+$, $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+}$ et toutes les électrodes de gaz comme Zn

Electrode de 2^e esp : électrode de référence

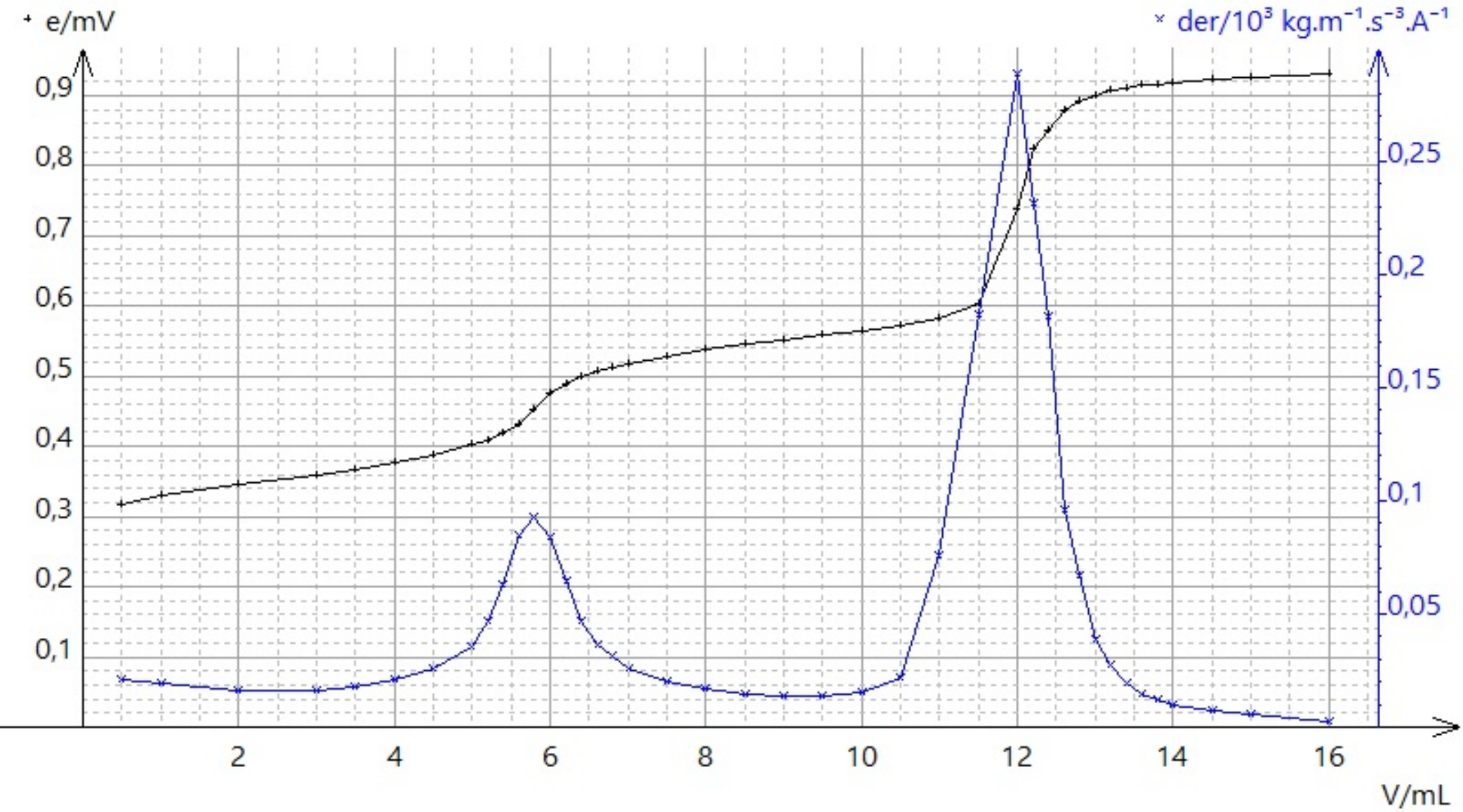
ex : $\text{Ag} | \text{AgCl}$, $\text{KCl} | \text{CSC}$

Electrode de 3^e esp : de platine

Rq : Si pendant un titrage, il y a formation de solide, on protège le verre fritté de l'ECSC avec une allonge.

Il faut diluer la solution mère en HCl cerique par $\frac{2}{5}$ sinon on obtient des volumes équivalents trop petits (de l'ordre de $V_E = \frac{C_1 V_1}{C_2 n}$ $\approx 3 \text{ mL}$)

Pour cela, on complète 20 mL de solution Ce^{4+} avec de l'acide chlorhydrique dans une fiole jaugée de 50 mL .



Q12. On mesure - à l'équivalence 1: $V_{e1} = 5,8 \text{ ml}$
 - à l'équivalence 2: $V_{e2} = 12 \text{ ml}$.

On avait, d'après la q. 11: $V_{e1} = \frac{C_1 V_1}{C_{\text{Ce}^{4+} \text{ titr.}}} \quad (1)$

On avec Q2, $C_1 \approx 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le 1^{er} titrage donnait $C_{\text{Ce}^{4+}} \approx 4,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a dilué la solution titrante par $\frac{2}{5}$ donc $C_{\text{Ce}^{4+} \text{ titr.}} = \frac{2}{5} C_{\text{Ce}^{4+}} \approx 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 On a prélevé $V_1 = 50 \text{ ml}$ de solution saturée en PbI_2 .

$$\text{Donc } V_{e1, \text{th}} = \frac{2,33 \cdot 10^{-3} \times 50}{4,94 \cdot 10^{-2} \times \frac{2}{5}} = 5,90 \text{ ml}.$$

On en déduit $V_{e2, \text{th}} = 2V_{e1, \text{th}} = 11,8 \text{ ml}$.

→ Les valeurs expérimentales correspondent, en ordre de grandeur, aux valeurs théoriques:

• calcul du z-score: $z = \frac{|V_{e1, \text{th}} - V_{e1}|}{u(V_{e1})} = \frac{5,90 - 5,8}{0,05} = 2$

Q13. La relation à l'équivalence (1) donne $C_1 = \frac{V_{e1} C_{\text{Ce}^{4+} \text{ titr.}}}{V_1} = \frac{5,8 \times 4,94 \cdot 10^{-2} \times \frac{2}{5}}{50} = 5,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$C_1 = 5,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Calcul de la solubilité dans l'eau pure:

Grâce à la question 2, $C_1 = 2s \Rightarrow s = \frac{C_1}{2} = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q14. Avec Q2, $K_s = \frac{(2s)^2 s}{(C^\circ)^3} = \frac{4 \times (2,87 \cdot 10^{-3})^3}{1,00} = 9,41 \cdot 10^{-8}$

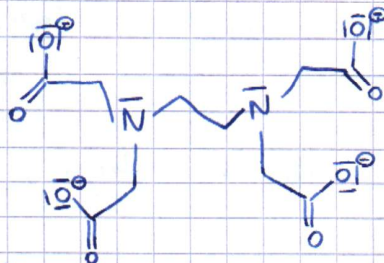
En théorie, $K_s = K_{s1} = 6,3 \cdot 10^{-9}$

La valeur expérimentale ne correspond pas à la valeur de K_s tabulée: il faudrait prendre en compte les écarts à l'idéalité.

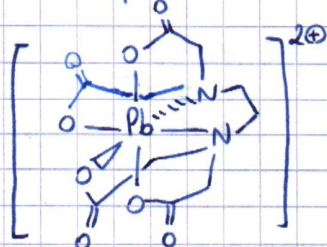
3) Titrage des ions $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$ dans la solution saturée de diiodure de plomb.

3.3. Q15. On prépare une solution contenant le couple acide-base $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ de $\text{pK}_a = 4,8$.

Q16. Y^{4-} est hexadentate:

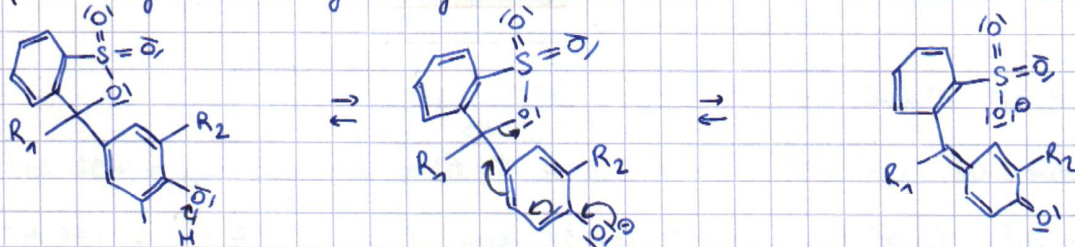


Le complexe obtenu a pour structure:



Pas de plan de symétrie ni de centre d'inversion: ce complexe est chiral.

Q17. Passage de l'orange de xylylène en solution:



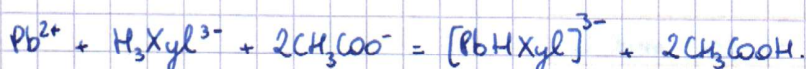
Q18. Réaction de titrage des ions Pb^{2+} par l'EDTA:



La solution tampon sert à faire que la réaction soit quantitative: elle intervient dans la réaction mais est présente en grande quantité donc le pH varie peu.

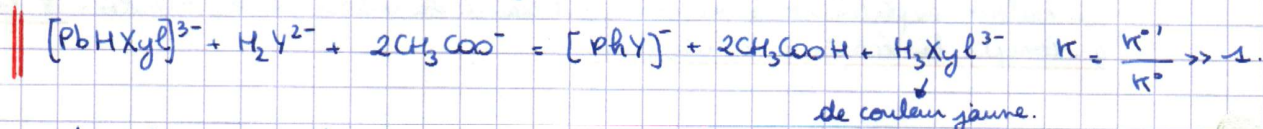
Q19. L'indicateur coloré H_3Xyl^{3-} forme un complexe avec Pb^{2+} de couleur fuschia.

Avant l'équivalence:



de constante $K^0 = \frac{K_{a3} K_{a4} \beta'}{K_A^2} < K^0$ car les ions Pb^{2+} réagissent d'abord avec l'EDTA puis avec l'indicateur coloré.

À l'équivalence, et donc au changement de couleur, tous les ions Pb^{2+} ont été consommés. L'indicateur coloré réagit donc avec l'EDTA selon la réaction:



Q20. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques:

$$C_{EDTA} V_{eq} = C_{Pb^{2+}} V_2$$

$$\text{En théorie, on doit avoir } V_{eq} = \frac{C_{Pb^{2+}} n_1 V_2}{C_{EDTA}} = \frac{1,16 \cdot 10^{-3} \times 50}{5,00 \cdot 10^{-3}} = 11,6 \text{ ml.}$$

$$\text{Par ailleurs, d'après Q2: } K_s = \frac{(2s)^2 s}{(s)^3} = 4(C_{Pb^{2+}})^3$$

4. Prise en compte des coefficients d'activité

Q23. La force ionique de la solution saturée de PbI_2 est: $I = \frac{1}{2} (2^2 C_{Pb^{2+}} + C_{I^-})$

$$I = \frac{1}{2} (4s + 2s) = 3s$$