

## Rév 4 : solutions aqueuses

### Exercice S-1 :

Pile Ag/AgNO<sub>3</sub> à 4.10<sup>-3</sup> mol/L + KCN 4 10<sup>-2</sup> //AgNO<sub>3</sub> à 4.10<sup>-2</sup> mol/L /Ag

On mesure une fem égale à 1.08V.

1. Donner la polarité de la pile
2. Donner la constante de formation du complexe Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>

### Exercice S-2 :

On donne :

$E^{\circ}_1(\text{S(s)}/\text{S}^{2-}) = -0,48 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  et  $\text{pKs}(\text{ZnS}) = 23$ .

- 1) Montrer que Fe<sup>3+</sup> peut réagir sur ZnS(s).
- 2) On met, dans un litre d'eau, 0,1 mol de ZnS(s) et 2.10<sup>-3</sup> mol de FeCl<sub>3</sub>. Calculer les concentrations et le potentiel de Nernst à l'équilibre.

### Exercice S-3 :

On considère l'équilibre :

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$   $K_s = 1,26 \cdot 10^{-12}$

- 1) Calculer la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure.
- 2) Calculer la solubilité dans AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.
- 3) En fait, il se produit la réaction :

$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$   $K_a = 3 \cdot 10^{-7}$

On se place en milieu tamponné : donner la relation entre la solubilité s et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

Application numérique pour pH = 1,3

### Exercice S-4 : (Centrale)

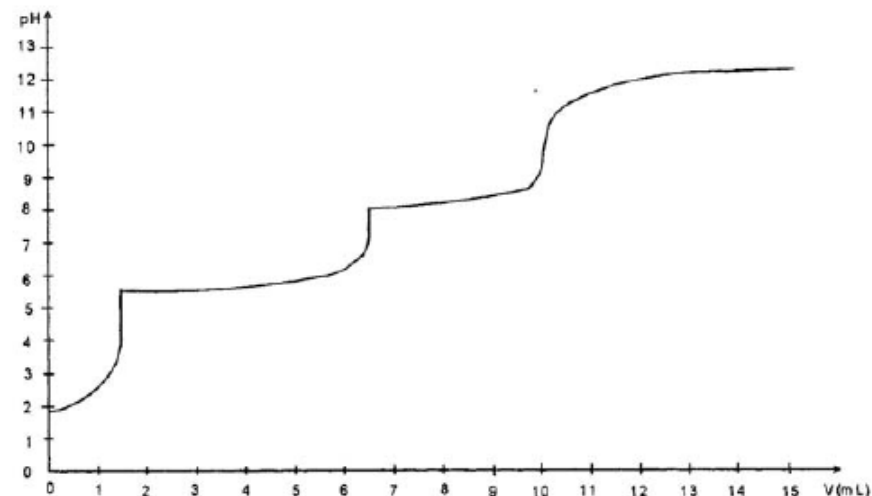
La courbe de dosage de V<sub>0</sub>=10 mL d'une solution aqueuse contenant :

- HNO<sub>3</sub> à la concentration C<sub>1</sub>
- Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à la concentration C<sub>2</sub>
- AgNO<sub>3</sub> à la concentration C<sub>3</sub>

par la soude C=0,1 mol.L<sup>-1</sup> est la suivante :

On remarque que le premier précipité qui se forme est bleu.

- 1) Ecrire les réactions de dosage.
- 2) Déterminer C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>.
- 3) Déterminer K<sub>s1</sub> et K<sub>s2</sub>, produits de solubilité respectifs de Cu(OH)<sub>2</sub> et Ag<sub>2</sub>O.



### Exercice S-5 :

L'acide salicylique (ou acide-2-hydroxybenzoïque) est un diacide de pKa 3,0 et 13,0.

a) Etablir le diagramme de prédominance et représenter les différentes espèces. Justifier l'écart entre les pKa de l'acide salicylique et ceux des fonction qui le compose.

On rappelle que le pKa(AC/carboxylate)≈4-5 et pKa(phénol/phénolate)≈10

b) Donner la valeur du pH d'une solution 0,01 mol.L<sup>-1</sup> en acide salicylique (noté AH<sub>2</sub>).

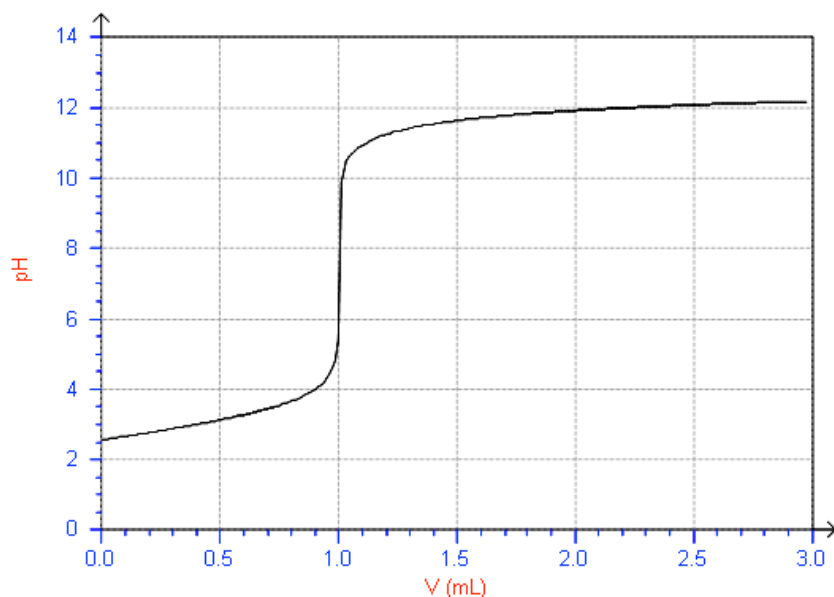
c) On donne la courbe pH-métrique de dosage de 10 mL de solution de AH<sub>2</sub> à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> par de la soude décimolaire. Pour V = 0,5 mL, on lit pH = 3,2 pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?

Commenter la valeur relevée à la demi-équivalence.

d) A l'aide des données, donner les indicateurs colorés qui auraient pu être utilisés.

## Rév 4 : solutions aqueuses

Indicateur	Couleur acide	Couleur base	pKa	domaine de pH
Bleu de Thymol - 1ère zone	rouge	jaune	1.5	1.2 - 2.8
Orange de Méthyle	rouge	jaune	3.7	3.2 - 4.4
Vert de Bromocrésol	jaune	bleu	4.7	3.8 - 5.4
Rouge de Méthyle	jaune	rouge	5.1	4.8 - 6.0
Bleu de Bromothymol	jaune	bleu	7.0	6.0 - 7.6
Rouge de Phénol	jaune	rouge	7.9	6.8 - 8.4
Bleu de Thymol - 2ème zone	jaune	bleu	8.9	8.0 - 9.6
Phénolphthaléine	incolore	fuscia	9.4	8.2 - 10.0



### Exercice S-6 :

On dose  $V_0=2$  mL d'une solution saturée de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  par une solution  $\text{AgNO}_3$  de  $C=0,1$  mol.L<sup>-1</sup>.

1. Quelle est l'équation de la réaction ?
2. Tracer l'allure des variations de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction du volume de solution  $\text{AgNO}_3$  ajouté.
3. Par quel facteur faut-il multiplier  $\sigma$  pour linéariser la courbe obtenue ? Comment déterminer le volume d'équivalence ?
4. Sachant que le volume d'équivalence vaut 7,1 mL, déterminer la solubilité et le produit de solubilité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans l'eau à 20 °C.

5. La même expérience reproduite à 60 °C donne un volume d'équivalence égal à 5,45 mL. Calculer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de lithium en précisant les approximations effectuées.

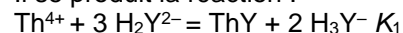
6. Quelle autre manipulation proposeriez-vous pour déterminer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau.

Données :  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 11$

### Exercice S-7 :

On veut doser une solution de thorium(IV). On prélève  $V_{0,+}=10$  mL de solution contenant  $x$  mmol de  $\text{Th}^{4+}$  et on ajoute  $n_0=0,050$  mmol d'EDTA.

Il se produit la réaction :



1) Calculer la constante  $K_1$

On donne :  $\log\beta(\text{ThY}) = 23$  ;  $pK_a(\text{H}_4\text{Y}) = 2,0 - 2,7 - 6,2 - 10,2$ .

2) On dose l'EDTA restant par une solution de soude à 0,010 mol.L<sup>-1</sup> :

$V_{e1} = 1,0$  mL  $V_{e2} = 5,5$  mL.

Ecrire les deux réactions du dosage. En déduire  $x$  et  $[\text{Th}^{4+}]_0$ .

### Exercice S-8 : Obtention du dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2$

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme oxydant dans de nombreuses piles électriques.

Il est fabriqué industriellement par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de sulfate de manganèse (II) et d'acide sulfurique entre des électrodes de graphite.

1 — Indiquer le sens de déplacement des électrons et du courant.

2 — À quelle électrode est obtenu le dioxyde de manganèse au cours de l'électrolyse? Ecrire l'équation de la réaction électrochimique correspondante.

Est-ce la seule réaction envisageable à cette électrode.

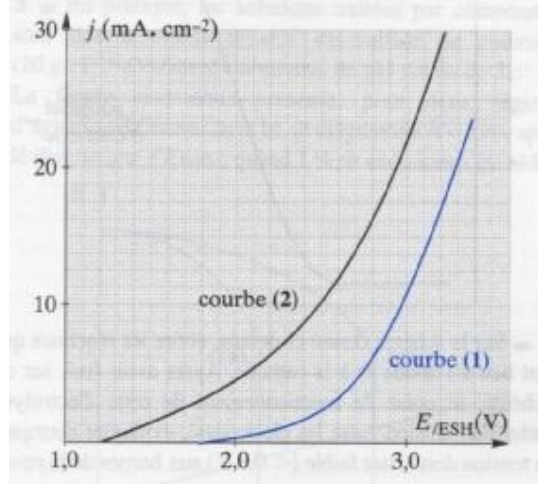
3 — Montrer en utilisant les résultats des questions précédentes, que l'utilisation de solutions concentrées et l'agitation du bain sont indispensables pour obtenir un bon rendement en dioxyde de manganèse.

4 — Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler à l'autre électrode ? En pratique, on observe un dégagement gazeux à cette électrode : identifier la réaction correspondante et justifier.

5 — On a enregistré les courbes  $j_a=f(E)$  pour une électrode de graphite pur au contact d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> (courbe (1)), puis d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> et de sulfate de manganèse (II) 1 mol.L<sup>-1</sup> (courbe (2)).

## Rév 4 : solutions aqueuses

- a) Interpréter la position relative de ces courbes. Montrer que l'on peut en déduire la courbe  $j_a=f(E)$  pour la réaction d'obtention de  $MnO_2$ .
- b) On augmente le potentiel de l'anode : comment varie, d'après les courbes précédentes, la vitesse de dépôt de  $MnO_2$ . Comment varie le rendement en courant?
- c) On souhaite obtenir un rendement en courant au moins égal à 75 %. Comment faut-il choisir  $E_a$ ?  
Quelle est la tension minimale à appliquer entre les électrodes?



Données :

Potentiels standard d'oxydoréduction:

$$E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V};$$

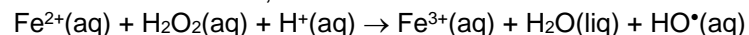
$$E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ V}.$$

### Exercice S-9 :

Fenton a découvert les propriétés oxydantes du mélange  $[H_2O_2 + Fe^{2+}]$ , appelé depuis « réactif de Fenton »

En milieu acide ( $pH < 3$ ), la réaction rapide de  $H_2O_2$  avec les ions  $Fe^{2+}$  conduit à la formation des radicaux  $HO^\bullet$ , selon la réaction :



### I. Production des radicaux $HO^\bullet$ par le procédé électro-Fenton

#### 1.

a. Lorsqu'on souhaite tracer une courbe  $i = f(V)$  on utilise un montage à trois électrodes. Rappeler le schéma du montage, en précisant le rôle de chaque électrode et l'emplacement des multimètres et leur rôle.

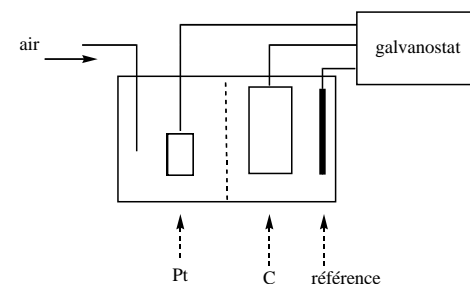
b. Citer une électrode de référence couramment employée dans les séances de travaux pratiques. Expliquer, en s'appuyant sur sa constitution, en quoi elle peut servir de référence.

#### 2.

Le procédé électro-Fenton consiste à produire in situ et de manière catalytique le réactif de Fenton, à partir de dioxygène dissous et d'ions fer (III). On peut schématiser le dispositif comme suit :

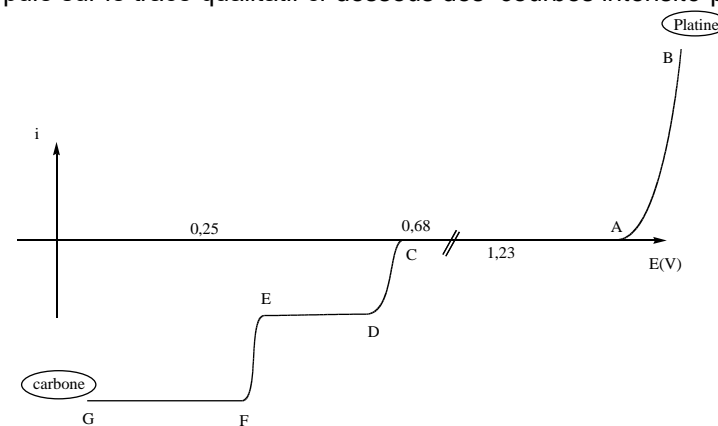
La cellule d'électrolyse contient une solution aqueuse contenant les polluants organiques dissous.

Cette solution contient de l'acide sulfurique, du sulfate de fer (III) et du sulfate de sodium.



On utilise ici un montage comparable au « montage à trois électrodes » couramment employé pour réaliser des tracés de courbes  $i = f(V)$ , afin de pouvoir fixer le potentiel de l'électrode de carbone.

On s'appuie sur le tracé qualitatif ci-dessous des courbes intensité-potentielle.



Le couple  $(O_2/H_2O_2)$  de potentiel standard 0,69 V est un couple lent sur carbone.

#### Rév 4 : solutions aqueuses

On considèrera que les ions du fer sont entièrement complexés par les ions sulfate. Le couple des ions du fer est un couple rapide.

- Déterminer l'expression du potentiel standard  $E^\circ$  du couple ( $[\text{FeSO}_4]^+(\text{aq})/\text{FeSO}_4(\text{aq})$ ) en fonction de  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$  et des constantes de formation  $\beta_1$  et  $\beta_2$  des complexes mis en jeu.
- Application numérique : calculer  $E^\circ$ .
- Donner l'équation de la réaction électrochimique anodique (portion AB).
- Donner l'équation de la réaction électrochimique relative à la portion CE.
- Donner les équations des réactions électrochimiques relatives à la portion EG.

#### 3. Bilan de l'électrolyse

- On impose à la cathode un potentiel de 0,25 V. Indiquer la (les) réaction(s) de réduction observée(s).
- En déduire que la réaction globale à la cathode s'écrit :
$$\text{O}_2(\text{g}) + 3 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + \text{HO}^*(\text{aq})$$
- Ecrire alors l'équation donnant le bilan global d'électrolyse.
- Commenter ce procédé en termes environnementaux.

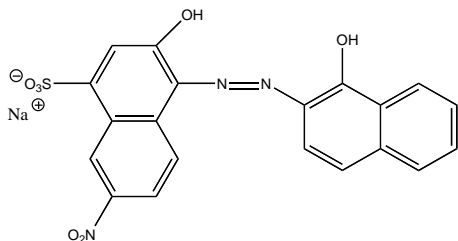
Potentiels standard à 298 K et  $\text{pH} = 0$  :

Couple	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
$E^\circ$ (V)	0,77	0,69

Constantes de stabilité de complexes à 298 K :  
 $\log \beta_1([\text{FeSO}_4]) = 2,5$      $\log \beta_2([\text{FeSO}_4]^+) = 4,0$

#### II. Étude de la dégradation d'un colorant par le procédé électro-Fenton

Le noir d'ériochrome T (NET) (formule ci-contre) est un colorant synthétique largement utilisé dans l'industrie textile, dont la dégradation biologique est très difficile.



Nous allons étudier sa dégradation par le procédé électro-Fenton.

L'électrolyse est menée dans les conditions décrites en I. On suit l'évolution de la concentration en NET par spectrophotométrie à la longueur d'onde  $\lambda_0 = 540 \text{ nm}$ .

1. Quelle grandeur mesure-t-on avec le spectrophotomètre ? Comment la relier à la concentration en NET dans le milieu ?

#### 2. Étude cinétique

On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	1	2	3	4	5
$10^5 \cdot [\text{NET}]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	5,00	2,12	0,89	0,38	0,16	0,07

L'équation relative à l'action des radicaux  $\text{HO}^*$  sur le NET s'écrit :



La vitesse de cette réaction peut se mettre sous la forme :  $v = k[\text{NET}]^\alpha[\text{HO}^*]^\beta$   
Expliquer pourquoi on peut considérer comme constante la concentration en  $\text{HO}^*$  au cours du traitement.

Déduire des résultats expérimentaux l'ordre partiel en NET et la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  que l'on définira.