

THIERRY BRIERE

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

  CERTAINS DROITS RÉSERVÉS	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons</p> <p>Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse http://personnel.univ-reunion.fr/briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</p>
---	--

P.C.E.M : PHYSICOCHIMIE - TEST 3 - Oxydoréduction - Tampon -Thermo

CORRIGE

Toutes les données sont pour $T = 300 \text{ K}$.

Pour simplifier les calculs on prendra $R = 8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et à 300 K :

$2,3 RT/F = 0,06 \text{ J.C}^{-1}$ et $2,3 R T = 6000 \text{ J.mol}^{-1}$

Pour le couple : $\text{ClOH}_{(aq)} = \text{ClO}^{-}_{(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)}$ on donne : $\text{pKa} = 7,0$

Pour le couple : $\alpha \text{ClOH}_{(aq)} + \beta \text{H}^{+}_{(aq)} + \chi e^{-} = \delta \text{Cl}^{-}_{(aq)} + \varepsilon \text{H}_2\text{O}$ on donne :

$E^0_1 = 1,40 \text{ V}$

Pour le couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ on donne $E^0_2 = 0,80 \text{ V}$

Pour le couple $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^{-}_{(aq)}$ on donne $E^0_3 = 0,54 \text{ V}$

Question 1 : Pour la réaction : $\text{ClOH}_{(aq)} = \text{H}^+_{(aq)} + \text{ClO}^-_{(aq)}$ à $T = 300 \text{ K}$, la variation d'enthalpie libre de réaction est de :
on prendra $2,3 R T = 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse A : $\Delta_R G^0 (300) = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse B : $\Delta_R G^0 (300) = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse C : $\Delta_R G^0 (300) = -22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse D : $\Delta_R G^0 (300) = 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse E : $\Delta_R G^0 (300) = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

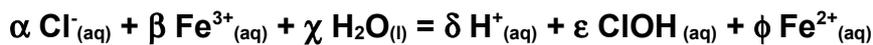
$$\Delta_R G^0 = - R T \ln K$$

$$\Delta_R G^0 = - 2,3 R T \log K$$

$$\Delta_R G^0 = - 2,3 * 8 * 300 * \log 10^{-7} = - 6000 * -7 = 42000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réponse A : $\Delta_R G^0 (300) = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Soit l'équilibre chimique :



Question 2 : La constante K_R de cet équilibre est :

On prendra : $2,3 RT/F = 0,06 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$

Réponse A : $K_R(300) = 10^{30}$

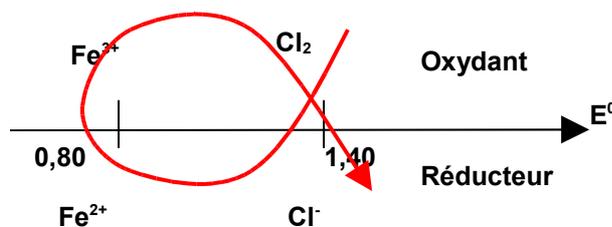
Réponse B : $K_R(300) = 10^{-30}$

Réponse C : $K_R(300) = 10^{20}$

Réponse D : $K_R(300) = 10^{-20}$

Réponse E : $K_R(300) = 10^5$

Qualitativement :

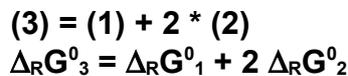
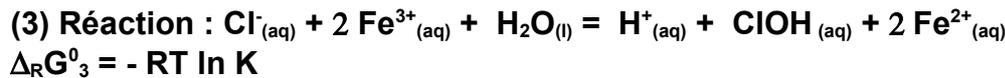
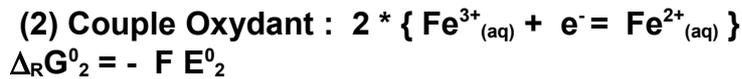
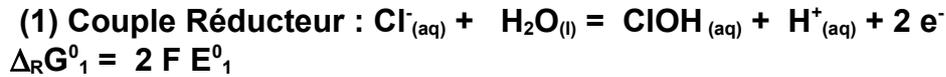


$$\Delta E^0 = 1,4 - 0,8 = 0,6 \text{ V}$$

$\Delta E^0 > 0,3 \text{ V} \rightarrow$ Réaction spontanée quasi-totale

La réaction proposée est la réaction inverse, sa constante d'équilibre sera donc très faible.

Quantitativement :



$$\begin{aligned} - RT \ln K &= 2 F E^0_1 + 2 * - F E^0_2 \\ RT/F \ln K &= -2 E^0_1 + 2 * E^0_2 \\ RT/F \ln K &= 2 * (E^0_2 - E^0_1) \\ 2,3 RT/F \log K &= 2 * (E^0_2 - E^0_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,06 \log K &= 2 * (0,80 - 1,40) \\ \log K &= 2 * -0,6 / 0,06 = - 20 \end{aligned}$$

Réponse D : $K_R(300) = 10^{-20}$

Question 3 : On mélange initialement 0,02 mole de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, 0,015 mole de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, 0,02 mole de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et 0,03 mole de $\text{ClOH}_{(\text{aq})}$.

Le pH de la solution est fixé à pH = 5 grâce à une solution tampon.

Le volume total du mélange réalisé est de $V = 1 \text{ L}$.

Une fois l'équilibre réalisé les molarités des diverses espèces chlorées seront :

Réponse A : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClOH}_{(\text{aq})} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse B : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClOH}_{(\text{aq})} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

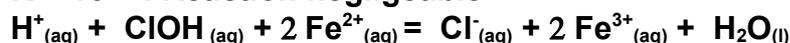
Réponse C : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClOH}_{(\text{aq})} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse D : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClOH}_{(\text{aq})} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse E : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClOH}_{(\text{aq})} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



$K = 10^{-20}$: Réaction négligeable



$K = 10^{20}$: Réaction totale

	$H^+_{(aq)}$	$ClOH_{(aq)}$	$2 Fe^{2+}_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$	$2 Fe^{3+}_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
Etat Initial	10^{-5}	0,03 (Excès)	0,02 (défaut)	0,02	0,015	Excès
Etat Final	10^{-5}	$0,03 - 0,02/2$ 0,02	0	$0,02 + 0,02/2$ 0,03	$0,015 + 0,02$ 0,035	Excès

Au vu de ce tableau seules les réponses A et D sont possibles.

Pour choisir il faut calculer $[ClO^-_{(aq)}]$

$$pH = pKa + \log [base] / [acide]$$

$$\log [base] / [acide] = \log R = pH - pKa$$

$$\log R = 5 - 7 = -2$$

$$R = [base] / [acide] = 0,01$$

$$[base] = R * [acide] = 0,01 [acide]$$

$$[ClO^-_{(aq)}] = [ClOH_{(aq)}] * 0,01 = 0,02 * 0,01 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Réponse D : } Cl^-_{(aq)} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1} - ClOH_{(aq)} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} - ClO^-_{(aq)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Question 3 : On veut préparer un litre de solution tampon de pH = 7 à partir d'une solution S_1 de $ClOH_{(aq)}$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution aqueuse S_2 de soude (Na^+, OH^-) à $C_2 \text{ mole.L}^{-1}$.

Pour cela on mélange 500 mL de S_1 à 500 mL de S_2 .

La solution S_2 de soude doit avoir pour molarité :

$$\text{Réponse A : } C_2 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Réponse B : } C_2 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Réponse C : } C_2 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Réponse D : } C_2 = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Réponse E : } C_2 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$$



Espèces présentes : $HClO$; ClO^- ; Na^+ ; H_3O^+ ; OH^-

$$R = [base] / [acide]$$

$$pH = pKa + \log R$$

$$\log R = pH - pKa$$

$$\log R = 7 - 7 = 0 \rightarrow R = 10^0 = 1$$

$$[base] = [acide]$$

$$[ClO^-] = [HClO]$$

$$C.M : [ClO^-] + [HClO] = C_1 V_1 / (V_1 + V_2) = 0,1 * 500 / 1000 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[ClO^-] = [HClO] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Na^+] = C_2 V_2 / (V_1 + V_2) = C_2 * 500 / 1000 = 0,5 C_2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E.N : [Na^+] + [H_3O^+] = [ClO^-] + [OH^-]$$

$$[Na^+] = [ClO^-] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$0,5 C_2 = 0,025 + 10^{-9} + 10^{-5} \approx 0,025$$

$$C_2 = 0,025 / 0,5 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

Réponse C : $C_2 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : Manière plus rapide de résolution

pH = pKa on est proche de la 1/2 neutralisation

Au Point Equivalent : $C_1 V_1 = C_2 V_2$

Au 1/2 Point Equivalent : $1/2 C_1 V_1 = C_2 V_2$

$$1/2 C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_2 = 1/2 C_1 V_1 / V_2$$

$$C_2 = 1/2 0,1 * 500 / 500 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Question 4 : On réalise à pH = 0, le titrage de $V_1 = 25 \text{ mL}$ d'une solution de $I^-_{(aq)}$ de molarité C_1 inconnue par une solution de $ClO_{(aq)}$ de molarité $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut verser $V_2 = 12,5 \text{ mL}$ de cette solution de $ClO_{(aq)}$ pour atteindre le point équivalent du titrage. La molarité C_1 de la solution de $I^-_{(aq)}$ est de :

Réponse A : $C_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse B : $C_1 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse C : $C_1 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

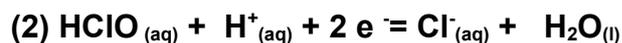
Réponse D : $C_1 = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse E : $C_1 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$



$$n_{I^-} = 1$$

$$N_1 = C_1$$



$$n_{HClO} = 1$$

$$N_2 = 2 C_2$$

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$C_1 V_1 = 2 C_2 V_2$$

$$C_1 = 2 C_2 V_2 / V_1$$

$$C_1 = 2 * 0,05 * 12,5 / 25 = 0,1 * 12,5 / 25 = 1,25 / 25 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Réponse A : $C_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

Question 5 : Les nombres d'oxydation des atomes de Chlore sont :

Réponse A : + IV dans $ClOH$ et + V dans ClO^-

Réponse B : - III dans $ClOH$ et - III dans ClO^-

Réponse C : + I dans $ClOH$ et + I dans ClO^-

Réponse D : - II dans $ClOH$ et - II dans ClO^-

Réponse E : + III dans $ClOH$ et + I dans ClO^-



Réponse C : + I dans $ClOH$ et + I dans ClO^-