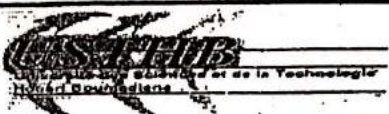


15	 Faculté de Chimie TP CHIMIE 2 Examen TP 2014/2015 (Durée 01heure30min)	NOM :
		PRENOM(S) :
		MATRICULE :
		SECTION : GROUPE :

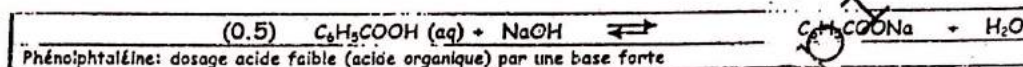
Sujet 2 (2^{ème} vague)

2pts PARTIE I : Détermination de la variation d'enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque.

A 20°C, l'acide benzoïque se présente à l'état pur sous forme de cristaux blancs, C₆H₅COOH (s). La dissolution de ce solide dans l'eau est donnée par l'équation chimique suivante :



a) Ecrire la réaction de neutralisation de l'acide par de la soude. Indiquer l'indicateur utilisé pour repérer le virage (justifier).



1pt b) Donner la définition d'une solution saturée et de la solubilité (s). Préciser l'unité de (s).

Une solution saturée est une solution qui ne peut plus dissoudre de soluté à une température et une pression données. La solubilité S d'une espèce chimique dans l'eau représente, à une température donnée; la quantité de matière maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution. La solubilité S est exprimée en mol L⁻¹.

c) Donner la relation entre la solubilité (s) de l'acide benzoïque et la variation de l'enthalpie standard ΔH_d^0 .

$$(0.5) \ln(S) = -\frac{\Delta H_d^0}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_d^0}{R}$$

05 Pts PARTIE II : Détermination de la chaleur de neutralisation Base + Acide (Colorimétrie)

Voulant déterminer la chaleur de neutralisation Q_R d'une réaction de neutralisation (Base forte : NaOH (0,67 M) + Acide fort : HCl (0,67 M)).

Un étudiant a trouvé les résultats donnés dans le tableau suivant :

		1 ^{er} Essai	2 ^{ème} Essai	3 ^{ème} essai
Solution HCl	t ₁ (°C)	21	21,3	21,1
Solution NaOH	t ₂ (°C)	21,5	21,4	21,3
(Mélange) HCl + NaOH	t _{équilibre} (°C)	26	26,3	26,1

1) Donner l'expression de la chaleur de la réaction de neutralisation Q_R (on néglige la capacité thermique (C x m) du calorimètre) en fonction de t₁, t₂, t_{eq} et des chaleurs spécifiques et des masses des deux solutions?

$$(0.5) Q_R = [m_{NaOH} C_{NaOH} (T_{eq} - T_{NaOH}) + m_{HCl} C_{HCl} (T_{eq} - T_{HCl})]$$

2) Déterminer la chaleur de neutralisation Q_R du premier essai sachant que V_{NaOH} = V_{HCl} = 150ml et la valeur de l'enthalpie du premier essai $\Delta H_R^0 = -14250$ cal/mol. On supposera que $\rho_{eau} = \rho_{NaOH} = \rho_{HCl} = 1g/ml$ et que C_{eau} = C_{NaOH} = C_{HCl} = 1 cal.g⁻¹.K⁻¹.

$$(0.5) n = c \times v = 0.67 \times 150 \times 10^{-3} = 0,1 \text{ mole}$$

$$(0.25) Q_{R1} \cdot \Delta H_{R1} = n \cdot -14250 \times 0,1 = -1425 \text{ Cal} \quad (0.25)$$

3) Déterminer la chaleur de neutralisation du 2^{ème} et 3^{ème} essai ?

$$(0.25) m = v = 150g$$

$$(0.25) Q_{R2} = [150 \times 1 (26,3 - 21,4) + 150 \times 1 (26,3 - 21,3)] = -1485 \text{ Cal}$$

$$0.25 Q_{R3} = [150 \times 1 (26,1 - 21,3) + 150 \times 1 (26,1 - 21,1)] = -1470 \text{ Cal}$$

4) Calculer ΔH_R^0 pour les autres essais ?

$$\Delta H_{R1} = -14250 \text{ cal/mol}, \Delta H_{R2} = -14850 \text{ cal/mol}, \Delta H_{R3} = -14700 \text{ cal/mol} \quad (0.75)$$

5) Déterminer l'incertitude sur Q_R . $n=3$, $t=4.3$, $Q_{R\text{ moy}} = -1460 \text{ Cal}$, $\sigma = 31.22$, $\sigma_m = 18.02$, $\beta = 77.486$ (1)

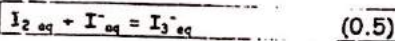


8 Pts PARTIE II : Détermination de la constante d'équilibre de la réaction de complexion de l'iode I_2 par les ions I^-
 Un pharmacien prépare des solutions aqueuses d'iode par dissolution des cristaux de diiode dans une solution de concentration variable en ion iodure (l'iode solide a été ajouté en excès) Les ions iodure sont rajoutés sous forme d'iodure de potassium (KI). Les cristaux de diiode sont peu solubles dans l'eau.

1) Donner l'équation de la réaction de dissolution des cristaux du diiode dans l'eau et la solubilité du diiode en mol/l en fonction de la constante d'équilibre de cette réaction.

L'équation de la réaction de dissolution des cristaux du diiode dans l'eau : $\frac{1}{2}I_2(s) = I^-(aq)$ (0.5)
 La constante d'équilibre $K' = [I^-(aq)]$ d'où $s_0 = [I^-(aq)] = K'$.

2) Donner l'équation de la réaction de complexion qui a pris naissance au cours de la préparation du mélange ($I_2 + I^-$).



3.25 Pts 3) Pour la détermination de la solubilité de l'iode dans les solutions ($I_2 + I^-$), le pharmacien a procédé à un dosage de 10 ml de chaque solution aqueuse ($I_2 + I^-$) avec une solution de thiosulfate de sodium (0.05M). La fin de la réaction a été révélée avec un indicateur coloré. Le tableau ci dessous présente l'ensemble des volumes de thiosulfate consommés lors du dosage.

Iodure de KI (mol/l)	0	0,01	0,03	0,05	0,07
Volume de $Na_2S_2O_3$ en ml	0,4	2,5	6	9,2	12,8
Solubilité (mole/l)	(0.25) 0,0010	(0.25) 0,0063	(0.25) 0,0150	(0.25) 0,0230	(0.25) 0,0320

Donner la nature du dosage et l'indicateur coloré utilisé ainsi que les couleurs observées durant ce dosage. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu. Évaluer la solubilité pour chaque solution (compléter le tableau).

Dosage oxydo-réduction. Indicateur coloré utilisé : L'empois d'amidon. (0.5)

Couleurs observées : Marron \rightarrow Jaune \rightarrow bleu foncé (noire) \rightarrow incolore (0.5)

2 Pts 4) Donner l'expression de la constante d'équilibre et montrer que la solubilité peut se mettre sous la forme

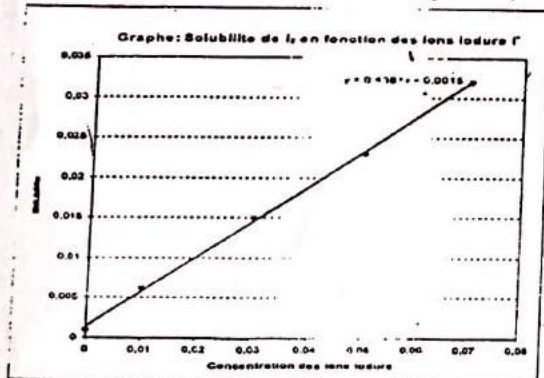
$$S = S_0 + \frac{K \cdot [I^-]}{K_S + 1}$$

$$[I_2]_{\text{totale dissociée}} = [I_2]_0 - [I_3]_{\text{éq}} \rightarrow [I_3]_{\text{éq}} = S - S_0$$

$$[I^-]_{\text{éq}} = [I^-]_0 - [I_3]_{\text{éq}} \rightarrow [I^-]_{\text{éq}} = [I^-]_0 - (S - S_0)$$

$$K = \frac{(S - S_0)}{S_0([I^-]_0 - S + S_0)}, \quad S = S_0 + \frac{K S_0}{K_S + 1} [I^-]$$

1.75 5) Tracer le graphe de la solubilité de I_2 en fonction de la concentration initiale de I^- ($[I^-]_0$). Déterminer la constante d'équilibre de la réaction de formation de I_3^- , en exploitant les données graphique.



$$\text{Pente} = 0.4361 = \frac{K \cdot S_0}{1 + K \cdot S_0} \quad (0.25)$$

La constante d'équilibre :

$$K = \frac{\text{Pente}}{S_0(1 - \text{Pente})}$$

$$\text{d'où} \quad K = \frac{0,4361}{0,001(1 - 0,4361)} = 773,36$$

(0.5)



Rattrapage TP Chimie 2

MATRICULE	NOM	PRENOM	GROUPE	NOTE /20

PARTIE A

A-1 Définir un calorimètre adiabatique

2,5 Est un instrument qui permet la mesure de la quantité de chaleur. Le système n'échange aucune chaleur avec le milieu extérieur. (Calorimètre adiabatique) $\Rightarrow \sum Q_i = 0$

A-2 Donner le schéma d'un calorimètre adiabatique

2

Beskri + Souhil Copie

A-3 Dans un calorimètre adiabatique de température $T_i = 23^\circ\text{C}$ on verse 100 g d'eau ayant une température de 50°C sachant que la capacité calorifique du calorimètre est de $0,045 \text{ Kcal/}^\circ\text{C}$. Calculer la température finale lorsque l'équilibre thermique est atteint

Calorimètre adiabatique $\Rightarrow \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{cal} + Q_{H_2O} = 0$

0,5 $m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T_f - T_{H_2O}) + C_{cal} \cdot (T_f - T_i) = 0$

0,5 $\Rightarrow T_f = \frac{T_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot m_{H_2O} + T_i \cdot C_{cal}}{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + C_{cal}} \Rightarrow T_f = \frac{50 \times 1 \times 0,1 + 23 \times 0,045}{0,1 \times 1 + 0,045}$

0,5 $\Rightarrow T_f = 41,62^\circ\text{C}$

A-4 Le calorimètre précédent étant vide, on fait dans ce calorimètre la dissolution de 6 g de KCl dans 100 g de H_2O . La température passe de 21°C à 16°C . Calculer la quantité de chaleur $Q_{\text{réaction}}$ en Kcal. On donne : $c_{\text{solution}} = c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C}$, $M_{\text{KCl}} = 74,5 \text{ g/mol}$, $\rho = 1 \text{ g/ml}$.

$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{réact}} + Q_{\text{soluté}} + Q_{\text{cat}} = 0$
 $Q_{\text{réact}} = - (Q_{\text{soluté}} + Q_{\text{cat}}) = - [(cal) + (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{KCl}}) (C_{\text{H}_2\text{O}})]$
 $Q_{\text{réact}} = - [0,215 + (100 + 6) \times 10^{-3} \times 4] (16,2 \text{ cal})$
 $Q_{\text{réact}} = - 0,75 \text{ K cal}$

A-5 Indiquer la nature de la réaction, en justifiant ?

① $Q_{\text{réact}} > 0 \Rightarrow$ Réact. exothermique

Partie B

B-1 Définir une réaction élémentaire

①,5 Réaction qui ne peut pas être décomposée en processus plus simple

B-2 Définir une réaction complexe

①,5 Réaction qui peut se décomposer en plusieurs réactions élémentaires

B-3 La vitesse de la réaction complexe est imposée par l'étape la plus lente

① VRAI FAUX

B-4 La molécularité d'une réaction est la somme des coefficients stoechiométriques des réactifs : VRAI FAUX

B-5 Dans quel cas la molécularité est égale à l'ordre global de la réaction

① Dans le cas d'une réaction élémentaire Dans le cas d'une réaction complexe

B-6 L'objet de la cinétique chimique est étudié la vitesse et le mécanisme d'une réaction

① VRAI FAUX

PARTIE C

C-1 Lors du TP « Equilibre Chimique » nous avons déterminé le K_C d'une réaction :

① Réversible Irréversible Complexe

C-2 La constante d'équilibre d'une réaction chimique est influencée par :

① Température et concentration des réactifs Température Catalyseur

C-3 Citez le matériel de la partie expérimentale lors du TP Equilibre chimique

①,5 fiole jaugée, fiole conique, burette, pipette, cristalloir, bain thermostaté

Epreuve pratique TP de chimie (Durée 40 min)

Nom et prénom :

Matricule : Domaine :

SECTION/ GROUPE : DATE :

TP N° 09

Détermination de la valeur en eau du calorimètre (μ_{cal})

La capacité calorifique du milieu réactionnel ou valeur en eau du calorimètre est donnée par la formule : $\mu_{cal} = C_{cal} \cdot m_{cal}$. Il est demandé de mesurer la valeur en eau μ_{cal} d'un calorimètre :

- Verser 180 mL d'eau froide dans un calorimètre puis mesurer la température d'équilibre (calorimètre + eau). Noter cette température t_1 (°C).
- Dans une éprouvette, verser 180 mL d'eau chaude puis mesurer sa température t_2 (°C) ($\approx 75^\circ\text{C}$).
- Réaliser le mélange eau froide + eau chaude et noter la température d'équilibre finale t_{eq} (°C).

Répéter l'opération trois (03) fois. Remplir le tableau suivant :

	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai
t_1 (°C)	20		
t_2 (°C)	75		
t_{eq} (°C)	46		

1/ Démontrer, dans le cas d'un système isolé, l'expression donnant μ_{cal} .

Système isolé ($\Rightarrow \sum Q_i = 0$) $\Rightarrow Q_{cal} + Q_{froide} + Q_{chaude} = 0$

$\Rightarrow (m \times c)_{cal} (T_{eq} - T_{cal}) + m_{eau} c_{eau} (T_{eq} - T_{froide}) + m_{eau} c_{eau} (T_{eq} - T_{chaude}) = 0$

$\Rightarrow \mu_{cal} = (m \times c)_{cal} = \frac{m_{eau} c_{eau} (T_{eq} - T_{froide}) + m_{eau} c_{eau} (T_{eq} - T_{chaude})}{(T_{eq} - T_{cal})}$

2/ Pour chaque essai, calculer la valeur de μ_{cal} ($C_{eau} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}$).

$\mu_{cal} = (m \times c)_{cal} = 20,76 \text{ Cal K}^{-1}$

$(\mu_{cal})_2$

$(\mu_{cal})_3$

3/ En déduire la valeur moyenne :

$(\mu_{cal})_{moyen} = \frac{\sum (\mu_{cal})_i}{3} =$

Note du test (07 pts)	Appréciation (03 pts)	Note finale /10

Epreuve pratique TP de chimie (Durée 40 min)

Nom et prénom :

Matricule : Domaine :

SECTION/ GROUPE : DATE :

TP N° 09 (bis)

Détermination de la chaleur de neutralisation base+ acide (calorimétrie)

Pour ce test, Il est demandé de déterminer la chaleur Q_R et la variation d'enthalpie ΔH_R° d'une réaction de neutralisation (Base forte + Acide fort).

Manipulation :

- Les concentrations des 2 solutions sont mentionnées sur les flacons.
- Verser 180 mL de NaOH dans un calorimètre puis mesurer la température d'équilibre de NaOH. Noter cette température t_1 (°C).
- Dans une éprouvette, verser 180 mL du HCl puis mesurer sa température t_2 (°C).

Réaliser le mélange NaOH + HCl et noter la température d'équilibre finale t_{eq} (°C).

Répéter l'opération trois (03) fois. Remplir le tableau suivant :

		1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai
Solution NaOH	t_1 (°C)	19		
Solution HCl	t_2 (°C)	19		
Mélange	t_{eq} (°C)	29		

1/ Donner l'expression donnant la chaleur de neutralisation Q_R (on néglige la valeur en eau du calorimètre μ_{cal}) en fonction de t_1 , t_2 , t_{eq} , des chaleurs spécifiques et des masses des deux (02) solutions ?

0,5
$$Q_R = - [m_{NaOH} \cdot c_{NaOH} (t_{eq} - t_{NaOH}) + m_{HCl} \cdot c_{HCl} (t_{eq} - t_{HCl})]$$

2/ Pour chaque essai, déterminer la chaleur de neutralisation Q_R sachant que $C_{eau} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (on supposera que $\rho_{eau} \approx \rho_{HCl} \approx \rho_{NaOH} = 1 \text{ g/mL}$ et que $C_{eau} \approx C_{HCl} \approx C_{NaOH} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

0,5
$$Q_R = - [m_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{NaOH}) + m_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{HCl})]$$

3x0,5 1^{er} essai : $Q_R = -3600 \text{ Cal}$

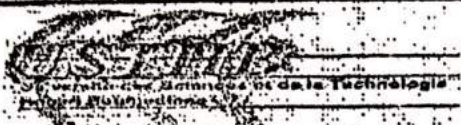
3/ En déduire la valeur moyenne de Q_R et calculer $(\Delta H_R^\circ)_{moy}$

$$\bar{Q}_R = \frac{\sum Q_R}{3}$$

0,5
$$\bar{\Delta H}_R = \frac{\bar{Q}_R}{n} ; n = 0,27 \text{ mole.} \Rightarrow \bar{\Delta H}_R = 0,5$$

Note du test (07 pts)	Appréciation (03 pts)	Note finale /10

(2)

20	 Faculté de Chimie TP CHIMIE 2 Examen TP 2012/2013 (Durée 01heure)	NOM :
		PRENOM(S) :
		MATRICULE :
		SECTION : GROUPE :

Sujet 1 (1^{ère} vague)

PARTIE I: (04pts)

1) Donner la définition de la notion de capacité calorifique ou chaleur spécifique. Préciser ses unités.

1pt C'est la quantité de chaleur échangée par un corps pour une quantité de matière (par gramme ou par mole) et pour une variation de température $\Delta T = 1 K$
Unités : $J g^{-1} K^{-1}$ ou $J mol^{-1} K^{-1}$
0,25 $cal g^{-1} K^{-1}$ ou $cal mol^{-1} K^{-1}$

2) Démontrer la relation donnant la valeur en eau du calorimètre μ_{cal} . Préciser l'unité.

1pt Système isolé $\Rightarrow \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{cal} + Q_{froid} + Q_{chaud} = 0$
 $\Rightarrow (m \times C)_{cal} (t_{eq} - t_{cal}) + m_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{froid}) + m_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{chaud}) = 0$
 $(m \times C)_{cal} = \mu_{cal}$
 $\Rightarrow \mu_{cal} = \frac{[m_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{froid}) + m_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{chaud})]}{(t_{eq} - t_{cal})}$
0,25 $C_{eau} = 1 cal g^{-1} K^{-1} \rightarrow \mu_{cal} (cal K^{-1})$

3) Définir la notion de variation d'enthalpie de dissolution (ΔH_{diss}) de l'acide benzoïque. Prévoir le signe de ΔH_{diss} et l'unité.

1pt La variation d'enthalpie de dissolution (ΔH_{diss}) est l'énergie nécessaire pour la dissolution d'une mole d'un soluté.
(acide benzoïque) $\Rightarrow \Delta H_{diss} > 0$
0,25 unités : $KJ/mole$
 $cal/mole$

Semestre II

PARTIE II: (60pts)

Une solution d'acide benzoïque en excès a été préparée. Le chauffage de cette solution fait augmenter la quantité d'acide benzoïque qui se dissout dans l'eau suivant la réaction :



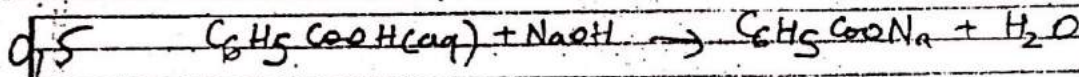
Voulant déterminer la variation d'enthalpie de dissolution ΔH_{diss}^0 de cet acide organique, un étudiant a déterminé la solubilité de cet acide à différentes températures. Après chauffage de la solution et au cours du refroidissement à des températures déterminées, l'étudiant prend une prise d'essai $V_A = 15$ ml de cette solution qu'il dose par NaOH ($C_B = 0,2$ M) en présence de la phénophtaléine.

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de cet acide.

0,5
$$K = \frac{[C_6H_5COOH(aq)]}{X_{C_6H_5COOH(s)}} = [C_6H_5COOH(aq)] \cdot S \cdot X_{C_6H_5COOH(s)}^{-1}$$

1) Ecrire la réaction de neutralisation de l'acide par de la soude.



2) Montrer que
$$\ln(S) = -\frac{\Delta H_d^0}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_d^0}{R}$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln [C_6H_5COOH(aq)]$$

 A l'équilibre $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G_R^0 + RT \ln K = 0$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = \frac{(\Delta H_d^0 - T\Delta S_d^0)}{RT} \Rightarrow \ln K = \ln S = -\frac{\Delta H_d^0}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_d^0}{R}$$

3) Compléter le tableau suivant

2 pts

T (K)	$\frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	$V_{NaOH}(ml)$	S (mole/l)	-ln S
70	$2,915 \times 10^{-3}$	15,2	0,2026	1,5965
60	$3,003 \times 10^{-3}$	10,9	0,1453	1,9289
50	$3,096 \times 10^{-3}$	7,6	0,1013	2,2896
40	$3,195 \times 10^{-3}$	5,2	0,0693	2,6693
30	$3,300 \times 10^{-3}$	3,5	0,0466	3,0661

4) Tracer le graphe $-\ln(S) = f\left[\frac{1}{T}\right]$ et déduire la variation d'enthalpie de dissolution de cet acide dans l'eau.

2 pts

$$\text{tg } \alpha = \text{pente} = 3812,42$$

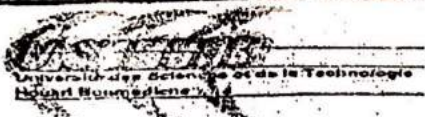
$$\text{pente} = \frac{\Delta H_{diss}}{R} \Rightarrow \Delta H_{diss} = R \times \text{pente} = 8,32 \times 3812,42 = 31720 \text{ J/mole}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{diss} = 31,72 \text{ kJ/mole}$$

Important

L'origine du repère des axes est $(2,9 \cdot 10^{-3}; 1,5)$
 L'axe des x ($1/T$) 5 cm représentent $0,1 \cdot 10^{-3}$
 L'axe des y ($-\ln S$) 5 cm représentent 0,5

(2)

20	 Faculté de Chimie TP CHIMIE 2 Examen TP 2012/2013 (Durée 1heure.)	NOM :
		PRENOM(S) :
		MATRICULE :
		SECTION : GROUPE :

Sujet 2 (2ème vague)

PARTIE I : (04pts)

1) Donner la définition de la valeur en eau du calorimètre μ_{cal} et préciser ses unités.

1) μ_{cal} est une masse équivalente d'eau qui absorbe la même quantité d'énergie que le calorimètre par une élévation de température ΔT : $\mu_{cal} = (m_{cal})_{cal}$
 0,25 unités : Cal/K^{-1} (échangeait)

2) Démontrer l'expression de la chaleur Q_R de la réaction de neutralisation $NaOH + HCl$.

(on supposera que $\rho_{eau} \approx \rho_{HCl} \approx \rho_{NaOH}$ et que $C_{eau} \approx C_{HCl} \approx C_{NaOH}$).

Si n est le nombre de moles de $NaOH$ et de HCl , déduire la relation entre Q_R et la variation d'enthalpie de la réaction ΔH . Préciser les unités pour ces 2 grandeurs.

1,15

Système isolé $\Rightarrow \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{cal} + Q_{NaOH} + Q_{HCl} + Q_R = 0$
 $\Rightarrow Q_R = - [Q_{cal} + Q_{NaOH} + Q_{HCl}] \Rightarrow Q_R = - [m_{cal} C_{cal} (t_f - t_{cal}) + m_{NaOH} C_{NaOH} (t_f - t_{NaOH}) + m_{HCl} C_{HCl} (t_f - t_{HCl})]$
 $m_{NaOH} = m_{HCl} \approx m_{eau} \Rightarrow \frac{m}{M_{NaOH}} = \frac{m}{M_{HCl}} = m_{eau}$
 $C_{NaOH} \approx C_{HCl} \approx C_{eau}$
 $\Rightarrow Q_R = - [m_{cal} C_{cal} (t_f - t_{cal}) + m_{eau} C_{eau} (t_f - t_{NaOH}) + m_{eau} C_{eau} (t_f - t_{HCl})]$

3) Donner la définition de la solubilité. Préciser les unités.

1) La solubilité est la concentration maximale (C_{max}) d'un soluté dans une solution (saturée)
 0,25 S : mole/l ou g/l

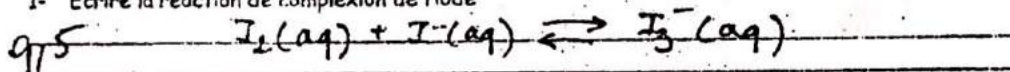
PARTIE II: (08 pts)

Détermination de la constante d'équilibre de la réaction de complexion de l'iode I₂ par les ions I⁻

Un étudiant dispose de quatre (04) solutions aqueuses d'iode (préparées en ajoutant du KI dans une solution saturée en I₂) et une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) dont la concentration est C = 0.1 mole/l.

Il dose ces solutions iodées en prenant une prise d'essai de 10 ml qu'il neutralisera en ajoutant un volume de la solution de (Na₂S₂O₃). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

1- Ecrire la réaction de complexion de l'iode



2- Donner l'expression de la constante d'équilibre.

0,5
$$K = \frac{[I_3^-]_{eq}}{[I_2]_{eq} \cdot [I^-]_{eq}}$$

3- Montrer que la solubilité S de l'iode I₂ dans le mélange (I₂ + I⁻) lors de son dosage par le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ est: $S = S_0 + \frac{K \cdot S_0}{K \cdot S_0 + 1} [I^-]_0$

1pt

$$S = [I_2]_{\text{totale dosée}} = [I_2]_{eq} + [I_3^-]_{eq}$$

$$\Rightarrow [I_3^-]_{eq} = S - [I_2]_{eq} ; [I_2]_{eq} - S_0 = \text{solubilité saturée } I_2$$

$$[I^-]_{eq} = [I^-]_0 - [I_3^-]_{eq}$$

$$\Rightarrow K = \frac{(S - S_0)}{S_0([I^-]_0 - (S - S_0))} \Rightarrow S = S_0 + \frac{K S_0}{(K S_0 + 1)} [I^-]_0$$

4- Calculer pour chaque solution la solubilité de I₂.

2pts

Concentration de I ⁻ initiale [I ⁻] ₀ (mole/l)	0	0,03	0,05	0,09
Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ versé (ml)	0,2	2,4	4,3	7,5
Solubilité de I ₂ mole/l	0,001	0,012	0,0215	0,0375

5- Tracer le graphe de la solubilité de I₂ en fonction de la concentration initiale de I⁻ ([I⁻]₀).

L'origine du repère des axes est (0 ; 0)

L'axe des x ([I⁻]₀) 3 cm représentent 0,01 M


L'axe des y (S) 5 cm représentent 0,005 M

6- Dédurre à partir du graphe la solubilité de I₂ dans l'eau pure et la constante de complexion de l'iode.

2pts

$$\text{tg } \alpha = \text{pente} = \frac{K S_0}{1 + K S_0} \Rightarrow K = \frac{\text{pente}}{S_0(1 - \text{pente})}$$

A.N: pente = 0,41826 $\Rightarrow K = 778$

20	 Faculté de Chimie TP CHIMIE 2 examen TP 2011/2012 (Durée 1h15)	NOM :
		PRENOMS :
		MATRICULE :
		SECTION : GROUPE :

Sujet 1

PARTIE I :

1) Pour déterminer la valeur en eau μ_{cal} du calorimètre, un étudiant réalise l'expérience suivante :

(calorimètre + 200 ml d'eau fraîche) : $t_{cal} = t_{fraîche} = 10^\circ C$.

+ 200 ml d'eau chaude : $t_{chaude} = 70^\circ C$.

La température d'équilibre du mélange est $t_{eq} = 37^\circ C$.

- Démontrer l'expression donnant la valeur en eau μ_{cal} du calorimètre.

1

$$\text{Système isolé } \Rightarrow \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{cal} + Q_{fraîche} + Q_{chaude} = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{cal}(t_{eq} - t_{cal}) + M_{eau} C_{eau}(t_{eq} - t_{fraîche}) + M_{eau} C_{eau}(t_{eq} - t_{chaude}) = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{cal} = - \frac{M_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{chaude})}{(t_{eq} - t_{cal})}$$

- Calculer μ_{cal} sachant que $C_{eau} = 1 \text{ cal } g^{-1} K^{-1}$ et que $\rho_{eau} = 1 \text{ g/ml}$.

0,5

$$\mu_{cal} = 44,4 \text{ cal } K^{-1}$$

2) Pour déterminer la chaleur Q_R de la réaction de neutralisation (Base forte + Acide fort), le même étudiant utilise le même calorimètre que celui de la question 2/ (on tient compte de la valeur en eau). Il réalise l'expérience suivante :

(calorimètre + 200 ml de NaOH 2,5 M) : $t_{cal} = t_{NaOH} = 21^\circ C$.

+ 200 ml d'HCl 2,5 M : $t_{HCl} = 21,5^\circ C$.

La température d'équilibre du système après le mélange est $t_{eq} = 36,2^\circ C$.

- Donner l'expression de Q_R (on supposera que $C_{NaOH} \sim C_{HCl} \sim C_{H_2O} = 1 \text{ cal } g^{-1} K^{-1}$ et que $\rho_{NaOH} \sim \rho_{HCl} \sim \rho_{eau} = 1 \text{ g/ml}$).

0,25

$$Q_R = - \left[\mu_{cal}(t_{eq} - t_{cal}) + M_{NaOH} C_{NaOH} (t_{eq} - t_{NaOH}) + M_{HCl} C_{HCl} (t_{eq} - t_{HCl}) \right]$$

$$= - \left[\mu_{cal}(t_{eq} - t_{cal}) + M_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{NaOH}) + M_{eau} C_{eau} (t_{eq} - t_{HCl}) \right]$$

- Calculer Q_R . En déduire la valeur de ΔH_R .

0,25

$$Q_R = - \left[44,4(36,2 - 21) + 200 \times 1(36,2 - 21) + 200 \times 1(36,2 - 21,5) \right] = -6658,4 \text{ cal}$$

$$Q_R = n \Delta H_R \Rightarrow \Delta H_R = \frac{Q_R}{n}; n = 0,5 \text{ mole} \Rightarrow \Delta H_R = -13316,8 \text{ cal/mole}$$

3) Un autre étudiant a réalisé une autre expérience en faisant 03 essais avec des concentrations différentes de NaOH et de HCl. Il trouve : $(Q_R)_1 = 3920 \text{ cal}$; $(Q_R)_2 = 4020 \text{ cal}$; $(Q_R)_3 = 4120 \text{ cal}$

Déterminer l'intervalle de confiance en appliquant la méthode statistique de calcul d'erreur sachant que pour $n=3$ $t=4,3$

1,25

$$\bar{Q}_R = 4020 \text{ cal}; \sigma = \left[\frac{\sum (Q_{R_i} - \bar{Q}_R)^2}{(n-1)} \right]^{1/2} = 100$$

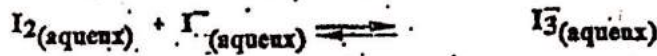
$$E_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{100}{\sqrt{3}} = 57,7; \beta = t_{\alpha} E_m = 4,3 \times 57,7 \Rightarrow \beta = 248,2$$

$$\Rightarrow \bar{Q}_R = 4020 \pm 248,2 \text{ cal}$$

0,5 pt

PARTIE II:

Voulant déterminer la constante de complexon de l'iode suivant la réaction suivante :



un groupe d'étudiants dispose de six (05) solutions aqueuses d'iode (préparées en ajoutant du NaI dans une solution saturée en I_2) et une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) dont la concentration est $C = 0.05 \text{ mol/l}$.

Il dose ces solutions iodées en prenant une prise d'essai de 10 ml qu'il neutralisera en ajoutant un volume de la solution de ($Na_2S_2O_3$). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

- 1- Donner l'expression de la constante d'équilibre.

0,5

$$K = \frac{[I_3^-]_{eq}}{[I_2]_{eq} \cdot [I^-]_{eq}}$$

- 2- Donner la concentration de chaque espèce à l'équilibre et déduire que la solubilité peut s'écrire sous la forme

$$S = S_0 + \frac{K S_0}{K S_0 + 1} [I^-]_0$$

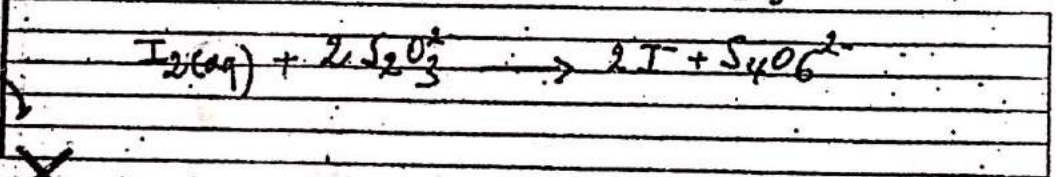
0,75

$$[I_2]_{eq} = S_0; [I_3^-]_{eq} = (S - S_0) \Rightarrow [I^-]_{eq} = [I^-]_0 - (S - S_0)$$

$$\Rightarrow K = \frac{(S - S_0)}{S_0([I^-]_0 - (S - S_0))} \Rightarrow S = S_0 + \frac{K S_0}{K S_0 + 1} [I^-]_0$$

- 3- Ecrire la réaction de neutralisation de I_2 avec l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

0,5



- 4- Calculer pour chaque solution la solubilité de I_2 .

2

Concentration de I^- initiale $[I^-]_0$ (mol/l)	0	0,02	0,04	0,06	0,08
Volume de $Na_2S_2O_3$ versé (ml)	0,6	5,4	10,2	15,0	19,8
Solubilité de I_2 mol/l	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$13,5 \cdot 10^{-3}$	$25,5 \cdot 10^{-3}$	$37,5 \cdot 10^{-3}$	$49,5 \cdot 10^{-3}$

- 5- Tracer le graphe de la solubilité de I_2 en fonction de la concentration initiale de I^- ($[I^-]_0$).

L'origine du repère des axes est (0; 0)

L'axe des x ($[I^-]_0$) 4 cm représentent 0,02 M

L'axe des y (S) 5 cm représentent 0,01 M

- 6- Déduire à partir du graphe la solubilité de I_2 dans l'eau pure et la constante de complexon de l'iode.

1,5

$$K_{eq} = \text{pente} = \frac{K S_0}{K S_0 + 1} \Rightarrow (K S_0 + 1) \times \text{pente} = K S_0$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\text{pente}}{1 - \text{pente}} \right) \quad \text{A.N : pente} = 0,6 \Rightarrow K = 1000$$

ord. à l'origine = $S_0 = 0,0015 \text{ M}$

Sujet 2

PARTIE I:

a) Donner la définition de la dureté temporaire d'une eau.

0,25

C'est la dureté qui disparaît après que l'eau a été portée à ébullition. $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) \cdot SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow CaCO_3 + MgCO_3$
Dureté totale = dureté permanente + dureté temporaire.

b) En dosant 30 ml d'une eau minérale par $AgNO_3$ 0,0125 mol/l en présence de K_2CrO_4 , un étudiant réalise 3 dosages. Il trouve 3 concentrations massiques en ions Cl^- qui sont égales respectivement à :
56,8 mg/l, 57 mg/l et 55 mg/l

Déterminer les volumes de $AgNO_3$ versés au point d'équivalence.
Donner l'intervalle de confiance dans la méthode statistique sur la concentration massique sachant que pour $n=3$ essais, $t = 4,3$.

a) Concentration massique : $C_m = C_{molaire} \times M \Rightarrow C_{Cl^-} = \frac{C_m}{M}$
Au point d'équivalence : $C_{Cl^-} \times V_{eau} = C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} \Rightarrow V_{AgNO_3} = \frac{C_{Cl^-} \times V_{eau}}{C_{AgNO_3}}$

1 Pour $C_m = 56,8$ mg/l, $V_{AgNO_3} = 3,24$ ml
1 = 57 mg/l : $V_{AgNO_3} = 3,85$ ml
1 = 55 mg/l : $V_{AgNO_3} = 3,72$ ml

b) $\bar{C}_{moyen} = 56,2$ mg/l ; $\sigma = \left(\frac{2 \sum (C_m - \bar{C}_m)^2}{n-1} \right)^{1/2} \approx 1,1$
 $\Gamma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{1,1}{\sqrt{3}} = 0,64 \Rightarrow \beta = t_{\alpha} \Gamma_m = 2,80 \Rightarrow \bar{C}_m = 56,2 \pm 2,8$ mg/l

0,5

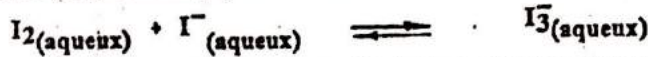
c) Pourquoi utilise-t-on le bichromate de potassium K_2CrO_4 lors du dosage des ions Chlorures par $AgNO_3$

0,5

(1) : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ (blanc)
(2) : $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$ (rouge brique)
AgCl est peu soluble par rapport à Ag_2CrO_4 .
Donc AgCl va précipiter en premier. L'apparition d'une coloration orange signifie que la réaction (2) a commencé donc la réaction (1) est terminée \rightarrow le dosage des ions Cl^- est terminé \rightarrow le point d'équivalence est atteint.

PARTIE II:

Voulant déterminer la constante de complexon de l'iode suivant la réaction suivante :



un groupe d'étudiants dispose de six (06) solutions aqueuses d'iode (préparées en ajoutant du NaI dans une solution saturée en I_2) et une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) dont la concentration est $C = 0.02 \text{ mol/l}$.

Il dose ces solutions iodées en prenant une prise d'essai de 10 ml qu'il neutralisera en ajoutant un volume de la solution de ($Na_2S_2O_3$). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

1- Donner l'expression de la constante d'équilibre.

0,5

$$K = \frac{[I_3^-]_{eq}}{[I_2]_{eq} \cdot [I^-]_{eq}}$$

2- Donner la concentration de chaque espèce à l'équilibre et montrer que la solubilité peut se mettre sous la forme:

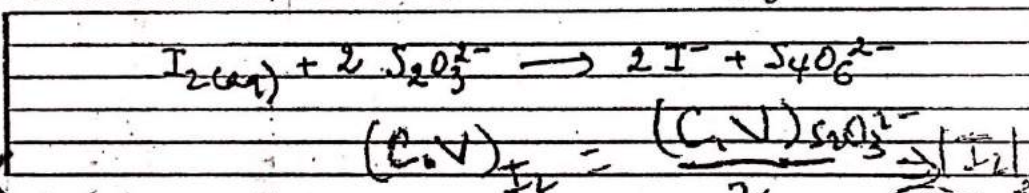
0,75

$$S = S_0 + \frac{K S_0}{K S_0 + 1} [I^-]_0$$

$$[I_2]_{eq} = S_0 ; [I_3^-]_{eq} = S - S_0 \Rightarrow [I^-]_{eq} = [I^-]_0 - (S - S_0)$$

$$\Rightarrow K = \frac{(S - S_0)}{S_0([I^-]_0 - (S - S_0))} \Rightarrow S = S_0 + \frac{K S_0}{K S_0 + 1} [I^-]_0$$

3- Ecrire la réaction de neutralisation de I_2 avec l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.



4- Calculer pour chaque solution la solubilité de I_2 .

2

Concentration de I^- initiale $[I^-]_0$ (mol/l)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Volume de $Na_2S_2O_3$ versé (ml)	1,3	6,1	10,9	15,7	20,5	25,3
Solubilité de I_2 mol/l	0,0013	0,0061	0,0109	0,0157	0,0205	0,0253

1,5

5- Tracer le graphe de la solubilité de I_2 en fonction de la concentration initiale de I^- ($[I^-]_0$).

Important : Le graphe doit être tracé suivant l'échelle donnée ci-après :

L'origine du repère des axes est (0 ; 0)

L'axe des x ($[I^-]_0$) 3 cm représentent 0,01 M

L'axe des y (S) 5 cm représentent 0,005 M

6- Dédurre à partir du graphe la solubilité de I_2 dans l'eau pure et la constante de complexon de l'iode.

1,5

$$\text{tg} \alpha = \text{pente} = \frac{K S_0}{K S_0 + 1} \Rightarrow (K S_0 + 1) \times \text{pente} = K S_0$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{S_0(1 - \text{pente})}$$

A.N : pente = 0,48 (0,75)

$$\Rightarrow K \approx 7,10 (0,75)$$

$\frac{..}{20}$	USTHB <small>université des sciences & de la technologie houari Boumediène</small> faculté de chimie TP chimie2 examen TP 2011/2012 durée 1h15	Nom : prénom : matricule : section :	groupe :
-----------------	--	---	----------

Sujet 1 :

Partie I :

Pour déterminer la valeur en eau μ_{cal} du calorimètre, un étudiant réalise l'expérience suivante :

(Calorimètre +200ml d'eau fraîche) : $t_{cal} = t_{fraiche} = 10^{\circ}C$

+200ml d'eau chaude : $t_{chaude} = 70^{\circ}C$

La température d'équilibre de mélange et $t_{eq} = 37^{\circ}C$

- Démontrer l'expression donnant la valeur en eau μ_{cal} calorimètre.

$$\text{Système isolé} \Leftrightarrow \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{cal} = Q_{fraiche} + Q_{chaude} = 0 \Rightarrow \mu_{cal}(t_{eq} - t_{cal}) + m_{eau} c_{eau}(t_{eq} - t_{chaude}) = 0 \Rightarrow \mu_{cal} =$$

- Calculer μ_{cal} sachant que $c_{eau} = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et que $\rho_{eau} = 1 \text{ g/ml}$. $\mu_{cal} = 44,4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$

Pour déterminer la chaleur Q_R de la réaction de neutralisation (base fort. Acide fort), le même étudiant utilise le même calorimètre que celui de la question 1/ (on tien compte de la valeur en eau). Il réalise l'expérience suivante :

Calorimètre +200ml de NaOH 2,5M : $t_{cal} = t_{NaOH} = 21^{\circ}C$

+200ml d'HCl 2,5M : $t_{HCl} = 21,5^{\circ}C$

La température d'équilibre du système après le mélange est $t_{eq} = 36,2^{\circ}C$

Donner l'expression de Q_R (on suposera que $C_{NaOH} \approx C_{HCl} \approx C_{H_2O} = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et que $\mu_{NaCl} \approx \mu_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$)

$$Q_R = -[\mu_{cal}(t_{eq} - t_{cal}) + \mu_{NaOH} \times C_{NaOH}(t_{eq} - t_{NaOH}) + \mu_{HCl} \times C_{HCl}(t_{eq} - t_{HCl})]$$

Calculer Q_R , on deduire la valeur de ΔH_R

$$Q_R = -[44,4(36,2-21) + 200 \times 1(36,2-21) + 200 \times 1(36,2-21,5)] = 6655,4 \text{ cal}$$

$$Q_R = n \Delta H_R \Rightarrow \Delta H_R = Q_R / n ; n = 0,5 \text{ mols} \Rightarrow \Delta H_R = -13310,8 \text{ cal/mol}$$

Un autre étudiant a réalisé une autre expérience en faisant 03 essais avec des concentrations différentes de NaOH et de HCl il trouve : $Q_{R1} = 3920 \text{ cal}$; $Q_{R2} = 4020 \text{ cal}$; $Q_{R3} = 4120 \text{ cal}$

Déterminer l'intervalle de confiance en appliquant la méthode statistique du calcul d'erreur sachant que pour $n=3$ $t=4,3$

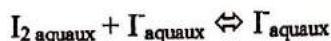
$$\bar{Q}_R = 4020 \text{ cal}; \sigma = \frac{\sum(Q_r - \bar{Q}_r)}{(n-1)} = 100$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} = \frac{100}{\sqrt{3}} = 57,7 ; \Omega = t_{\sigma_m} = 4,3 ; 57,7 \times 4,3 = 248,2$$

$$Q_R = 4020 \pm 248,2 \text{ Cal}$$

Partie II

Voulant déterminer la constante de complexion de l'iod suivant la réaction suivante :



Un groupe d'étudiants dispose de six (06) solutions aqueuses d'iode (preparer en ajoutant du NaI dans une solution saturé en I_2) et une solution thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) dont la concentration est $C = 0,02 \text{ mol/l}$.

Il dose ses solution iodée en prenant une prise d'essai de 10ml qu'il neutralisera en ajoutant un volume de la solution de ($Na_2S_2O_3$) les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

- 1- Donner l'expression de la constante d'équilibre.

$$k = \frac{[I_3]_{eq}}{[I_2]_{eq}[I]_{eq}}$$

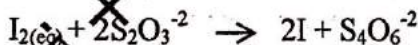
- 2- Donner la concentration de chaque espee a l'équilibre et déduire que la solubilité peut s'écrire sous la forme

$$S = S_0 + \frac{K \cdot S_0}{K \cdot S_0 + 1} [I]_0$$

$$[I_2]_{eq} = S ; [I_3]_{eq} = (S - S_0) \Rightarrow [I]_{eq} = [I]_0 - (S - S_0) \Rightarrow$$

$$k = \frac{(S - S_0)}{S_0([I]_0 - (S - S_0))} \Rightarrow S = S_0 + \frac{K S_0}{K S_0 + 1} [I]_0$$

- 3- Ecrire la réaction de neutralisation d' I_2 avec l'ion thiosulfates $S_2O_3^{2-}$



- 4- Calculer pour chaque solution la solubilité de I_2 .

Concentration de I initiale $[I]_0$ (mol/l)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Volume de $Na_2S_2O_3$ versé (ml)	1,3	6,1	10,9	15,7	20,5	25,3
Solubilité de I_2 mol/l	0,0013	0,0061	0,0109	0,0157	0,0205	0,0253

- 5- Tracer le graphe de solubilité d' I_2 en fonction de la concentration initiale de I

L'origine du repère des axes est (0.0)

L'axe des X ($[I]_0$) 3 cm représentent 0,01M

L'axe des Y (S) 5cm représentent 0,05M

- 6- Déduire a partir du graphe la solubilité de I_2 dans l'eau pure et la constante de complexion de l'iode

$$\text{Tgx} = \text{pente} = \frac{K S_0}{K S_0 + 1} \Rightarrow (K S_0 + 1) \times \text{pente} = K S_0$$

$$K = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\text{pente}}{1 - \text{pente}} \right) \text{ A. N: } \text{pente} = 0,42 \Rightarrow K = 710$$

$$S_0 = 0,0013 \text{ mol l}^{-1}$$