

SESSION 2010

**AGREGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option B : CHIMIE**

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

Échange de particules

Le sujet se compose de deux parties A et B totalement indépendantes et au sein desquelles de nombreuses questions, parties ou sous-parties sont elles-mêmes indépendantes des autres.

Dans une première partie, on aborde l'aspect thermodynamique des échanges de protons et la mesure du pH, notion essentielle dans cette étude. Comme dans toute étude de métrologie, la précision (en particulier le nombre de chiffres significatifs à conserver) est cruciale. Le caractère non idéal des solutions sera donc pris en compte dans l'activité des ions.

La seconde partie présente quant à elle quelques aspects théoriques et applicatifs de la photochimie et fait donc intervenir transferts d'électrons et de photons.

Partie A

Etude thermodynamique des échanges de protons.

On pourra utiliser les relations données par l'énoncé qu'on les ait démontrées ou non.

A.I. Définitions des acides.

A.I.1. Rappeler la définition d'un acide selon Brønsted et Lowry.

A.I.2. Rappeler la définition d'un acide selon Lewis.

A.I.3. Donner une troisième définition d'un acide. La définition d'Arrhenius est exclue. On commentera brièvement (10 lignes au maximum) cette nouvelle définition en précisant ce qu'elle apporte par rapport aux deux précédentes.

A.II. Détermination de coefficient d'activité dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel.

Pour déterminer une valeur de pH la plus précise possible, il faut tenir compte des écarts à l'idéalité. Cette partie se propose de montrer que le coefficient d'activité d'un ion A_c s'écrit sous la forme suivante dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma_c) = -z_c^2 \cdot \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + d_c B\sqrt{I_m}}$$

Les grandeurs intervenant dans cette relation seront définies par la suite.

On se place en solution aqueuse à 25 °C, sauf indication contraire de l'énoncé. On utilise l'échelle des molalités pour les solutés A_i .

Notations intervenant dans la suite de cette partie :

- m_i , γ_i , M_i et $z_i e$: respectivement, la molalité (mol.kg^{-1}), le coefficient d'activité (échelle des molalités), la masse molaire (kg.mol^{-1}) et la charge algébrique (C) d'un soluté A_i ;
- I_m la force ionique de la solution (mol.kg^{-1}) ;
- d_c la distance minimale d'approche de l'ion « central » A_c pour un autre ion A_i ;
- w_e le travail nécessaire pour porter réversiblement de 0 à $z_c e$ la charge de l'ion A_c au potentiel $\phi_{atm}(d_c)$ créé par l'atmosphère ionique à la surface accessible de A_c , tous les ions gardant leur distribution spatiale ;
- $\rho_c(r)$ la charge volumique moyenne à la distance r du centre de l'ion A_c ;
- $\phi_c(r)$ le potentiel électrostatique moyen à la distance r du centre de l'ion A_c ;
- N_i le nombre moyen d'ions A_i par unité de volume (m^3) de la solution ;
- ϵ la permittivité du solvant considéré comme un diélectrique homogène, ici :
 $\epsilon = 6,96.10^{-10} \text{ F.m}^{-1}$. On admet que la permittivité des solutions est celle du solvant.
- N_A la constante d'Avogadro, $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- F la constante de Faraday, $F = 9,65.10^3 \text{ C.mol}^{-1}$;
- R la constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- k_B la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$;
- e la charge élémentaire, $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$;
- m° la molalité unitaire, $m^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$;
- ρ° la masse volumique de l'eau, $\rho^\circ = 0,997070 \text{ kg.L}^{-1}$ à 25 °C.

A.II.1. Définir la molalité d'un soluté. Quel intérêt présente cette grandeur par rapport à la concentration molaire volumique ?

A.II.2. Exprimer le potentiel chimique μ_c du soluté A_c en explicitant les termes utilisés qui n'auraient pas été définis plus haut.

A.II.3. Écrire deux relations traduisant la neutralité électrique, l'une globale notée (a) reliant N_i et z_i , l'autre prise du point de vue de la particule centrale et reliant $z_c e$ et $\rho_c(r)$, notée (b).

A.II.4. Rappeler les hypothèses de base de la théorie de Debye-Hückel.

A.II.5. On considère que l'écart à l'idéalité de la solution ionique résulte essentiellement des interactions ioniques. Établir une relation existant entre γ_c et w_e .

A.II.6. En raison de la symétrie sphérique considérée dans cette étude, l'équation de Poisson s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d\left(r^2 \frac{d\phi_c(r)}{dr}\right)}{dr} = -\frac{\rho_c(r)}{\varepsilon} \quad (1)$$

En se servant de la relation de Boltzmann et moyennant une approximation, on obtient :

$$\rho_c(r) = \sum_i N_i z_i e \cdot \exp\left(\frac{-z_i e \phi_c(r)}{k_B T}\right) \quad (2)$$

A.II.6.a. Quelle approximation a été commise pour obtenir la relation (2) à partir de la relation de Boltzmann ?

A.II.6.b. On réalise un développement au premier ordre de (2).

A.II.6.b-1. Effectuer le calcul. En déduire une relation approchée donnant $\rho_c(r)$. On notera (3) l'équation ainsi obtenue.

A.II.6.b-2. Justifier brièvement un tel développement limité. Étudier le cas particulier des électrolytes où les cations et les anions ont même valeur absolue de la charge.

A.II.7. On pose $\kappa^2 = \frac{\sum_i N_i z_i^2 \cdot e^2}{\varepsilon \cdot k_B \cdot T}$ (4)

A.II.7.a. Donner l'unité de κ .

A.II.7.b. Écrire la relation donnant l'expression de la force ionique I_m du milieu.

A.II.7.c. On se place dans des solutions aqueuses diluées. On néglige les variations de volume de la solution lors de l'ajout de l'électrolyte. Relier κ^2 et la force ionique I_m .

A.II.7.d. À partir des relations (1), (3) et (4) obtenir une équation différentielle que l'on intégrera pour obtenir une équation, notée (5), qui exprime le potentiel $\phi_c(r)$. On pourra s'aider du changement de variable : $u_c(r) = r \cdot \phi_c(r)$.

A.II.8.a. Exprimer $q_{sph}(r)$, charge d'une pellicule sphérique de solution de rayon r .

A.II.8.b. Pour quel rayon cette charge est-elle extrême ?

A.II.9. Le potentiel $\phi_c(r)$ obtenu dans l'équation (5) peut être considéré comme la superposition du potentiel coulombien créé par l'ion « central » A_c et du potentiel $\phi_{atm}(r)$ créé par l'atmosphère ionique autour de cet ion.

A.II.9.a. Exprimer $\phi_{atm}(r)$.

A.II.9.b-1. Montrer que l'on peut écrire :

$$\phi_{atm}(d_c) = -\frac{\kappa}{4\pi\epsilon(1 + \kappa \cdot d_c)} \cdot q$$

où q est la charge de l'ion A_c .

A.II.9.b-2. Déterminer w_e .

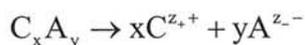
A.II.9.c. En déduire que l'on peut écrire :

$$\log(\gamma_c) = -z_c^2 \cdot \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + d_c B\sqrt{I_m}} \quad (6)$$

où A et B sont des paramètres dont on demande, pour chacun, l'expression.

On donne $A = 0,507 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ et $B = 3,28 \cdot 10^9 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$.

A.II.10. Expérimentalement, un seul type d'ions (soit cation soit anion) ne peut exister en solution. On considère ici des électrolytes C_xA_y forts dans l'eau :



A.II.10.a. Exprimer le potentiel chimique de l'électrolyte en solution.

A.II.10.b. Définir un coefficient d'activité moyen γ_{\pm} pour cet électrolyte.

A.II.10.c. En introduisant un paramètre d'interaction ionique d_{\pm} assimilable à la distance minimale d'approche du cation et de l'anion, on montre que $\log(\gamma_{\pm})$ peut se mettre sous une forme voisine de la relation (6). Écrire la nouvelle relation ainsi obtenue et notée (7).

A.II.10.d. En comparant les propriétés des ions potassium et chlorure (Tableau I), MacInnes a fait une hypothèse permettant de calculer les coefficients d'activité des ions K^+ et Cl^- . On rappelle les numéros atomiques : potassium : 19 ; chlore : 17.

Ion	Conductivité molaire ionique ($mS.m^2.mol^{-1}$)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Distance minimale d'approche (pm)
K^+	7,35	39,1	300
Cl^-	7,63	35,5	300

Tableau I. Comparaison des ions potassium et chlorure.

A.II.10.d-1. Proposer une formulation de l'hypothèse de MacInnes.

A.II.10.d-2. Calculer les coefficients d'activité de K^+ et de Cl^- dans une solution aqueuse de chlorure de potassium de molalité $0,0100 mol.kg^{-1}$.

A.II.10.d-3. Citer un intérêt de cette hypothèse.

A.III. Solutions tampons primaires.

On se place en solution aqueuse. Dans cette sous-partie, on utilise l'échelle des molalités.

On note :

- n_S la quantité de matière de l'eau (mol) dans la solution étudiée et M_S la masse molaire de l'eau ($kg.mol^{-1}$) ;
- a_H l'activité des protons solvatés qui pourront être écrits H^+ ;
- E le potentiel d'oxydoréduction d'un couple (V) ;
- E_{pile} la tension à vide d'une pile (V) : il s'agit de la tension à courant nul ;
- f_j la fugacité d'un gaz A_j ;
- P° la pression standard $P^\circ = 1,000000 bar$;
- $k = \frac{RT}{F} \ln(10)$: $k = 0,05916 V$ à 298 K (constante nernstienne).

A.III.1. Rappeler la définition formelle ou conventionnelle (ou encore *notionale*) du pH.

A.III.2. Peut-on mesurer l'activité d'une seule espèce ionique ? Justifier brièvement.

La réponse à la question précédente impose une définition expérimentale du pH qui repose sur les méthodes mises en œuvre pour le mesurer. La mesure potentiométrique est la plus répandue et la plus exacte.

Dans le cas de la mesure primaire du pH, on mesure une tension entre une électrode à hydrogène (électrode de mesure) et une électrode à argent/chlorure d'argent (électrode de référence) dans une cellule sans jonction appelée « cellule de Harned » dont une photographie est représentée sur la Figure 1 et un schéma sur la Figure 2.

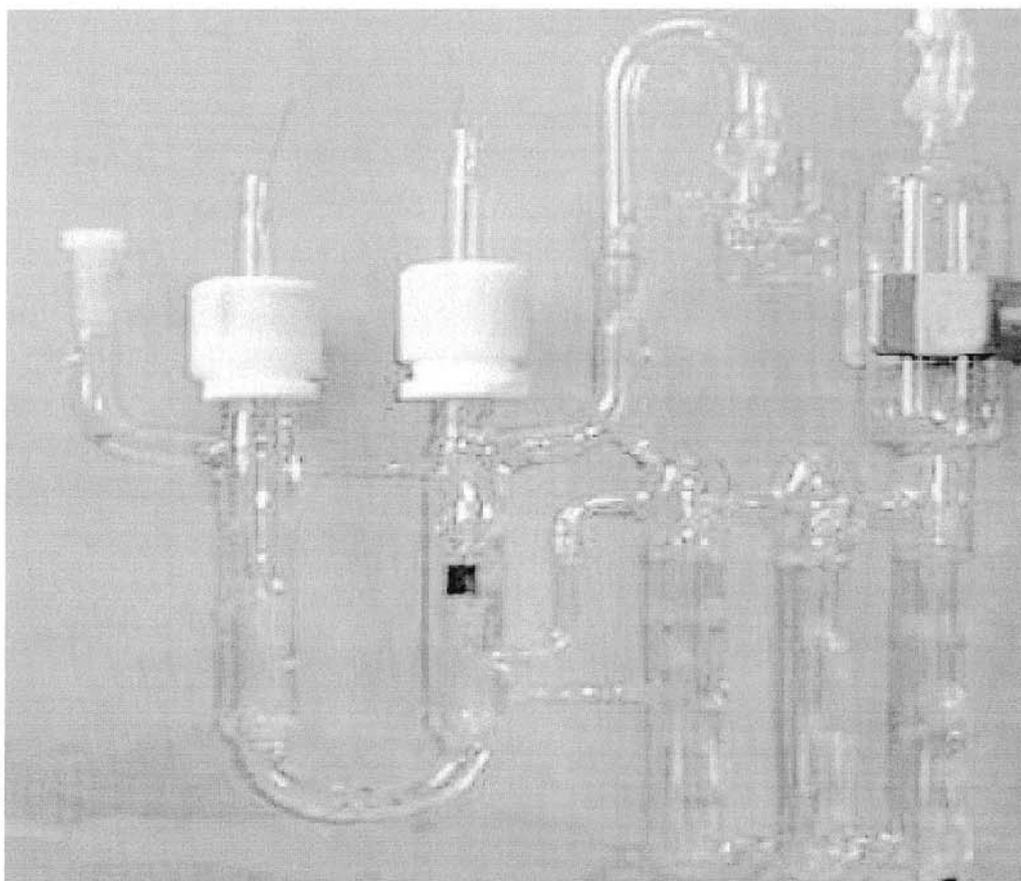


Figure 1. Photographie d'une cellule de Harned vide.

Dans la branche de gauche du tube en U (partie gauche de la photographie) se trouve un fil de platine recouvert d'argent et de chlorure d'argent solides. Dans la branche de droite du tube en U, on observe une plaque de platine platiné fixée à un fil de platine. Le dihydrogène arrive par les bulleurs de la partie droite de la photographie.

La mesure primaire du pH se décompose en quatre étapes essentielles abordées ci-dessous.

A.III.3. Fabrication des électrodes de référence

A.III.3.a. Citer un avantage des électrodes à argent/chlorure d'argent sur les électrodes au calomel.

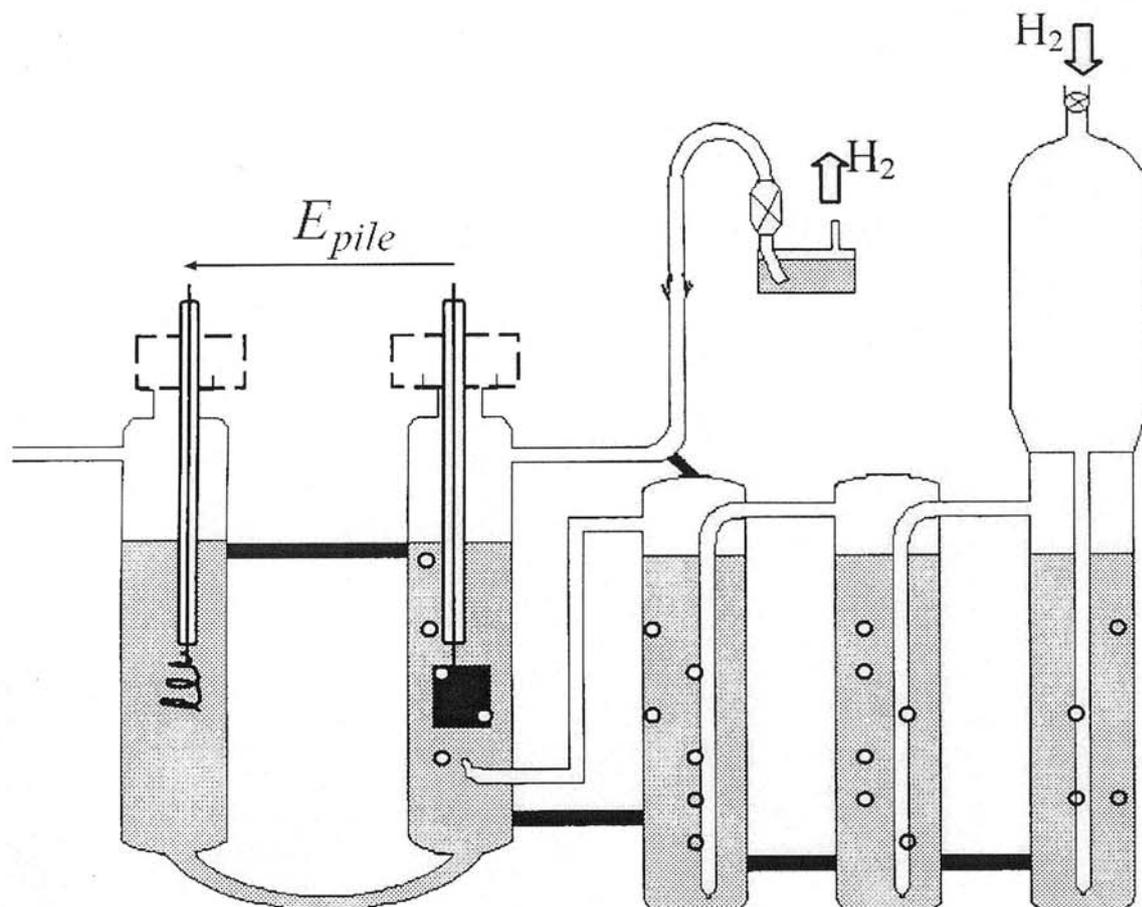


Figure 2. Schéma de principe d'une cellule de Harned.

Pour les mesures primaires, les électrodes de référence doivent avoir une stabilité de quelques microvolts, elles sont donc fabriquées dans un laboratoire de métrologie.

A.III.3.b. On synthétise de l'oxyde d'argent (I) par réaction entre des solutions d'hydroxyde de sodium et de nitrate d'argent. La pâte d'oxyde d'argent obtenue est laissée vieillir pendant un mois. Pourquoi ?

A.III.3.c. Cette pâte est déposée sur les spires d'électrodes en platine puis calcinée à 450 °C.

A.III.3.c-1. Écrire l'équation de réaction de la transformation chimique qui se produit.

A.III.3.c-2. À l'aide des données du Tableau II valables à 25 °C, calculer la constante de cet équilibre à 450 °C. On explicitera les approximations commises lors du calcul. La transformation se produit à l'air libre, que peut-on en conclure ?

Composé	Ag _(s)	Ag ₂ O _(s)	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)		- 31	
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	42,5	121,3	205,0

Tableau II. Données thermodynamiques à 25 °C.

A.III.3.d. Lorsque la masse du dépôt d'argent est suffisante, une électrolyse est effectuée dans une solution molaire d'acide chlorhydrique pour transformer une partie de l'argent déposé en chlorure d'argent. Chaque électrode ainsi obtenue est mise au repos pendant un mois.

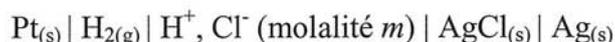
A.III.3.d-1. Écrire chaque réaction qui se produit aux deux électrodes en nommant ces dernières.

A.III.3.d-2. Quel est l'intérêt de déposer initialement l'argent sur du platine compte-tenu de l'objectif final ?

A.III.3.d-3. Le chlorure d'argent, comme les autres halogénures d'argent, présente des défauts. Citer les deux défauts ponctuels les plus communs qui peuvent conserver la stœchiométrie. Les présenter brièvement. Quel est le type de défauts prédominant dans les halogénures d'argent ? Pourquoi a-t-on particulièrement étudié ces défauts dans les halogénures d'argent ?

A.III.4. Détermination du potentiel standard des électrodes de référence

Le potentiel standard est obtenu à partir de mesures réalisées dans une cellule de Harned symbolisée comme suit :



Dans ce paragraphe (A.III.4.), on opère sous une pression partielle de dihydrogène :
 $P_{\text{H}_2} = 1,00000 \text{ bar}$.

A.III.4.a. Exprimer la tension à vide E_{pile} de cette pile en fonction des grandeurs ou paramètres adéquats, en particulier en fonction de m , molalité d'acide chlorhydrique de la solution considérée. À quelle(s) condition(s) peut-on confondre la tension mesurée avec la tension calculée par l'équation de Nernst ? *On considèrera ce(s) condition(s) satisfaite(s) par la suite.*

A.III.4.b. En considérant la valeur de la pression de dihydrogène, que peut-on déduire quant à la fugacité du dihydrogène ? Justifier brièvement la réponse.

A.III.4.c. En admettant pour le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique une expression simplifiée de l'équation (7), proposer une méthode graphique permettant l'obtention du potentiel standard cherché par extrapolation.

A.III.4.d. À l'aide du Tableau III, déterminer le potentiel standard du couple ($\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}$) noté E° par la suite.

$10^4 m \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$	1,000	5,000	10,000	20,000	40,000
$E_{pile} \text{ (V)}$	0,6962	0,6142	0,5792	0,5443	0,5094

Tableau III. Évolution de E_{pile} en fonction de la molalité d'acide chlorhydrique.

A.III.4.e. Dans un laboratoire de métrologie, on peut préférer mesurer E_{pile} pour une valeur donnée de la molalité de l'acide chlorhydrique connue avec une grande précision soit $m = 1,00000 \times 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. On opère à la même pression $P_{H_2} = 1,00000 \text{ bar}$ et avec plusieurs électrodes de référence sélectionnées. Un exemple de résultats, pour une température fixée, est donné dans le Tableau IV.

Électrode	1	2	3	4	5	6	7
$E^\circ \text{ (mV)}$	228,536	228,557	228,528	228,513	228,533	228,508	228,523

Tableau IV. Évolution du potentiel standard avec l'électrode de référence.

Commenter brièvement les résultats obtenus.

A.III.5. Mesure de la fonction d'acidité et calcul du pH d'une solution tampon primaire

La représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon primaire est :



On définit la fonction d'acidité : $p_a = -\log(a_H \cdot \gamma_{Cl^-})$

A.III.5.a. Pourquoi faut-il ajouter des ions chlorure à la solution tampon ?

A.III.5.b. Exprimer p_a en fonction de E_{pile} , de m_{Cl^-} et d'autres paramètres adéquats.

On calcule la valeur de la fonction d'acidité pour au moins trois molalités différentes en anions chlorure. Par extrapolation linéaire, on évalue la valeur $-\log(a_H \cdot \gamma_{Cl^-})^0$, valeur de la fonction d'acidité à molalité nulle en ions chlorure.

On note $\gamma_{Cl^-}^0$ le coefficient d'activité de l'ion chlorure à molalité nulle (de cette espèce) dans la solution tampon primaire. Cette valeur est calculée en utilisant la convention de Bates-Guggenheim qui s'appuie sur la théorie de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma_{Cl^-}^0) = -\frac{A\sqrt{\frac{I_m}{m^0}}}{\left(1 + 1,5\sqrt{\frac{I_m}{m^0}}\right)} \quad (8)$$

où A est analogue à la constante de Debye-Hückel définie en A.II.9.c.

A.III.5.c Montrer que l'on peut écrire :

$$\text{pH(S)} = -\log(a_H \cdot \gamma_{Cl^-})^0 + \log(\gamma_{Cl^-}^0)$$

A.III.5.d. On étudie ici un tampon phosphate.

Il s'agit d'un mélange d'hydrogénophosphate de potassium et de dihydrogénophosphate de potassium, chacun à la molalité de $2,500 \cdot 10^2 \text{ mol.kg}^{-1}$ dans le mélange. Les résultats expérimentaux sont fournis dans le Tableau V.

p_a	6,9820	6,9752	6,9695
$m_{(\text{NaCl})} (\text{mol.kg}^{-1})$	$4,9439 \cdot 10^{-3}$	$1,0276 \cdot 10^{-2}$	$1,4959 \cdot 10^{-2}$

Tableau V. Évolution de la fonction d'acidité avec la molalité en ions chlorure.

A.III.5.d-1. À $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 0,5046 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$. Déterminer le pH de la solution tampon primaire de phosphates à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

A.III.5.d-2. Par la méthode précédente, on trouve un pH égal à 6,865 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour cette solution. On donne :

$$d_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 4,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$d_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4,00 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,20$$

Calculer le pH de cette solution. On se servira de la relation (6) de la question A.II.9.c. Comparer avec la valeur expérimentale et conclure.

A.III.5.e. On s'intéresse à une estimation des incertitudes des mesures d'un pH primaire. Un exemple de résultats avec les valeurs et le poids en pourcentage de la contribution à l'incertitude sur le pH de la solution est donné dans le Tableau VI.

Grandeur	Valeur	Poids en % de la contribution à l'incertitude
\mathcal{E} (V)	0,89889	22,1
E° (V)	0,22563	53,5
T (K)	293,15	14,6
m_{Cl^-} (mol.kg^{-1})	$5,000 \cdot 10^{-3}$	6,3
P_{H_2} (Pa)	100237	3,4

Tableau VI. Contributions de différentes grandeurs à l'incertitude totale.

Commenter les valeurs précédentes. En particulier, on précisera tout l'intérêt du choix d'une pile de type « cellule de Harned » lors de l'étude expérimentale.

A.III.6. Solution tampon de carbonates

Cette solution tampon est préparée à partir de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium très purs et conservés dans un dessiccateur. L'eau utilisée est obtenue après ébullition d'eau ultra-pure. La dissolution des électrolytes est effectuée dans un flacon de

polyéthylène. Le remplissage des cellules de Harned est effectué par poussée de la solution dans la cellule au moyen d'un flux d'argon.

A.III.6.a. Quel(s) phénomène(s) veut-on éviter en prenant toutes ces précautions avec cette solution ?

A.III.6.b. Malgré toutes ces précautions, les mesures de potentiel dans la cellule n'atteignent jamais un palier de stabilité. Pourquoi ?

A.III.6.c. La Figure 3 rassemble des résultats donnant l'évolution du potentiel d'une cellule au cours du temps pour une solution tampon de carbonates à 25 °C.

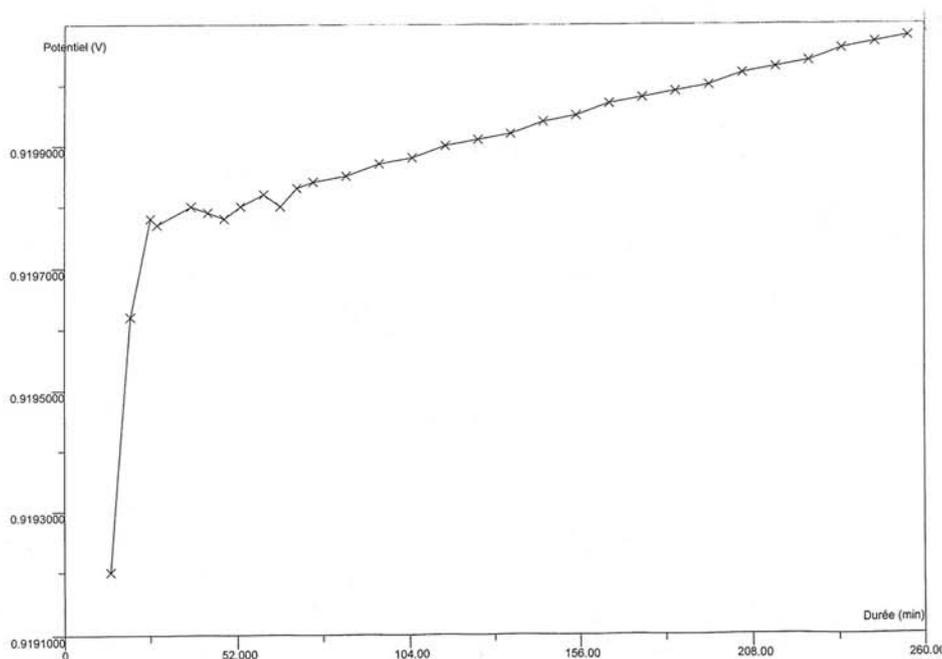


Figure 3. Évolution du potentiel en fonction du temps.

A.III.6.c-1. Dans ces conditions comment peut-on définir une valeur de potentiel considérée comme « stable » ? Proposer une valeur pour ce potentiel.

A.III.6.c-2. Quelles transformations (au sens chimique du terme) permettent d'interpréter ces variations temporelles ?

A.IV. Définition opérationnelle du pH.

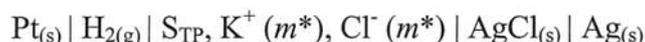
Les mesures du pH des solutions tampons primaires demandent une grande durée. En pratique, on utilise des solutions tampons secondaires dont le pH est déterminé de façon « opérationnelle » en s'appuyant sur la relation de Nernst. On notera dans la suite :

S_{TP} une solution tampon primaire dont le pH est noté pH_{TP}

S_{TS} une solution tampon secondaire dont le pH est noté pH_{TS}

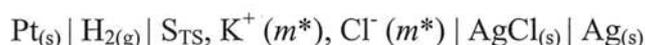
Pour chacune des mesures de E_{pile} , on peut utiliser la même cellule de Harned ; on opère alors dans des conditions opératoires aussi identiques que possible : même température, même pression de dihydrogène, même solution concentrée (molalité m^*) de chlorure de potassium.

La représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon primaire est :



La tension à vide mesurée est notée \mathcal{E}_p .

La représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon secondaire est :



La tension à vide mesurée est notée \mathcal{E}_s .

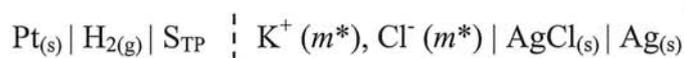
A.IV.1. Exprimer \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_s .

A.IV.2. Quelle approximation légitime l'usage d'une solution concentrée de chlorure de potassium ?

A.IV.3. Exprimer pH_{TS} en fonction de pH_{TP} , \mathcal{E}_p , \mathcal{E}_s et de k (constante définie en A.III). La relation ainsi obtenue constitue la définition opérationnelle du pH.

A.IV.4. On peut utiliser une cellule avec jonction. On réalise alors deux mesures de tension à vide dans les mêmes conditions expérimentales de température et de pression de dihydrogène, une mesure avec le tampon primaire, la seconde avec le tampon secondaire. Dans les deux expériences, on utilise la même solution concentrée (molalité m^*) de chlorure de potassium.

Ainsi, la représentation de la cellule pour l'étude d'une solution tampon primaire est :



On conserve les mêmes notations pour les tensions à vide que précédemment. On note alors $E_{j(\text{TP})}$ et $E_{j(\text{TS})}$ les potentiels de jonction correspondants.

Dans de tels cas, quelle est la définition opérationnelle du pH pour la solution tampon secondaire ? On notera (9) la relation obtenue.

A.IV.5. Le potentiel de jonction entre deux solutions (1) et (2) est donné par :

$$E_j = -k \int \sum_{\substack{(2) \\ (1) \text{ ions}}} \frac{t_i}{z_i} d \ln(a_i)$$

t_i , z_i et a_i étant respectivement le nombre de transport, la charge et l'activité de l'ion A_i .

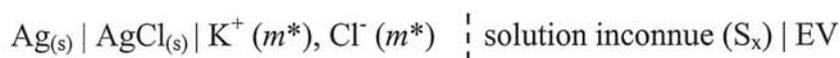
A.IV.5.a. À quelle condition la valeur de pH_{TS} « représente-t-elle » l'activité des cations oxonium dans S_{TS} ?

A.IV.5.b. Justifier l'intérêt que présente une solution concentrée de chlorure de potassium pour le respect de cette condition. *On pourra se reporter à la question A.II.10.d.*

A.V. Détermination potentiométrique du pH.

Les mesures routinières de pH mettent en œuvre une électrode de verre (notée EV), une électrode de référence et un millivoltmètre nommé pH-mètre pour la circonstance. Par la suite l'électrode de référence utilisée sera une électrode argent/chlorure d'argent et l'électrolyte de la référence sera une solution concentrée de chlorure de potassium. L'électrode de référence peut être combinée avec l'électrode de verre dans une même unité structurale, on parle alors d'électrode de verre combinée (notée EVC).

La représentation de la cellule électrochimique constituée lorsque l'on mesure le pH d'une solution inconnue (S_x) est :



La tension à vide de cette cellule est donnée par :

$$\mathcal{E} = E_{\text{EV}}^0 - E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + k' \log a_{\text{Cl}^-} + k' \log a_{\text{H}^+} + E_{j_x}$$

où :

E_{EV}^0 est le potentiel standard de l'EV ;

$E_{\text{AgCl/Ag}}^0$ est le potentiel standard de l'électrode de référence ;

k' est la pente nernstienne de la cellule.

A.V.1. La pente k' n'est pas idéale et diffère légèrement de k . Proposer une interprétation à cet écart.

A.V.2. Dessiner un schéma légendé d'une électrode de verre combinée.

A.V.3. Usuellement on réalise le calibrage ou l'étalonnage d'une EVC avec deux solutions tampons. \mathcal{E}_{S_i} , pH_i et $E_{j,i}$ désignent respectivement la tension à vide, le pH et le potentiel de jonction relatifs à une solution tampon (S_i), avec $i = 1$ ou 2 .

Exprimer pH_x , le pH de (S_x), en fonction des grandeurs précédentes, de E_{j_x} et de \mathcal{E} .

A.V.4. Citer quatre causes d'erreur qui peuvent affecter les mesures du pH réalisées au moyen d'une électrode de verre.

A.V.5. On s'intéresse à la stabilité dans le temps du signal fourni par une EVC. Dans une première étape, on suit l'évolution au cours du temps de E_{pile} d'une cellule où la solution « inconnue » est une solution d'oxalate de potassium de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On a

réalisé la même expérience trois fois et on porte en ordonnées le potentiel E , valeur moyenne des trois mesures. La Figure 4 présente les résultats obtenus.

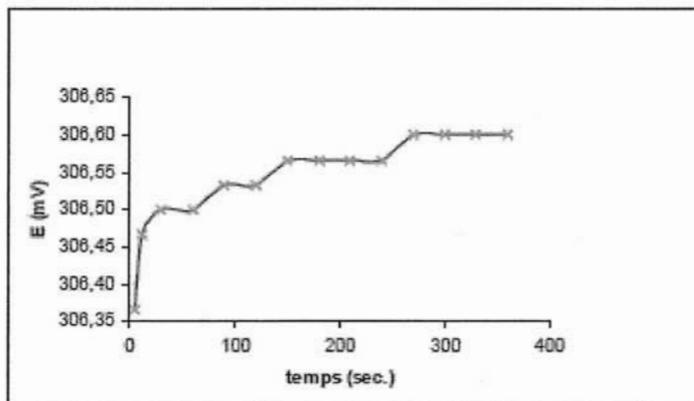


Figure 4. Évolution du potentiel d'une solution d'oxalate de potassium au cours du temps.

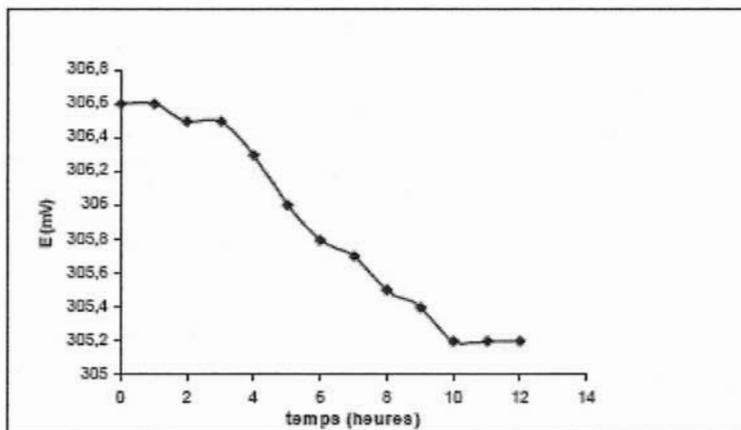


Figure 5. Évolution du potentiel d'une solution constituée d'un mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate de potassium au cours du temps.

Dans une seconde étape, on suit l'évolution au cours du temps de E_{pile} d'une cellule où la solution « inconnue » est un mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate de potassium. La force ionique est molaire et la concentration en acide est de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. On a réalisé la même expérience trois fois et on porte en ordonnées le potentiel E , valeur moyenne des trois mesures. La Figure 5 présente les résultats obtenus.

Commenter et interpréter brièvement l'allure de chacune des deux courbes

A.VI. Concentrations molaires et molalités.

Usuellement les solutions sont préparées dans l'échelle des concentrations molaires (par exemple, dans la question précédente). Pour pouvoir effectuer certains calculs de paramètres thermodynamiques, une conversion à la molalité est nécessaire.

On note :

- ρ la masse volumique de la solution étudiée (kg.L^{-1}) ;
- ρ_i la masse volumique d'une solution où le seul soluté est A_i et dont la force ionique molaire (mol.L^{-1}) est celle du mélange étudié ;
- c_i la concentration molaire (mol.L^{-1}) du soluté A_i ;
- V le volume (L) de la solution étudiée ;
- T la période propre de l'oscillateur (défini plus loin) ;
- k_r la constante de raideur du ressort de l'oscillateur ;
- W_r la masse à vide de l'oscillateur ;
- ρ_{air} la masse volumique de l'air : $\rho_{air} = 1,17457 \cdot 10^{-3} \text{ kg.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- masses molaires en kg.mol^{-1} : $\text{HCl} : 36,46074 \cdot 10^{-3}$ $\text{KCl} : 74,55110 \cdot 10^{-3}$.

On rappelle la valeur de la masse volumique de l'eau : $\rho^o = 0,997070 \text{ kg.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A.VI.1. Exprimer la molalité m_i d'un soluté en fonction des concentrations molaires des solutés, de leur masse molaire et de la masse volumique de la solution.

A.VI.2. Le principe de détermination de la masse volumique est basé sur le changement de fréquence propre d'un oscillateur possédant une cavité en forme de U dans laquelle est placé le fluide étudié lorsque la nature du fluide employé varie.

A.VI.2.a. Rappeler l'expression de la période propre T d'un oscillateur harmonique de masse m et dont la constante de raideur du ressort est k_r .

A.VI.2.b. Exprimer la période propre de l'oscillateur en fonction de k_r , W_r , ρ et V .

A.VI.2.c. Montrer que T^2 peut se mettre sous la forme :

$$T^2 = C \cdot \rho + D \quad (10)$$

où C et D sont deux constantes que l'on exprimera en fonction des paramètres adéquats.

Par la suite, la relation (10) pourra être utilisée même si elle n'a pas été démontrée.

A.VI.2.d. Le calibrage de l'appareil est réalisé à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, température où toutes les mesures sont effectuées. On note T_0 une période de référence arbitraire. Lorsque la cavité est remplie d'eau, la période vaut $T_1 = 15,66503 T_0$; lorsque l'on opère avec de l'air, on a $T_2 = 11,17028 T_0$. Déterminer les valeurs de C et de D en fonction de T_0 .

A.VI.2.e. Lorsque les solutions utilisées sont de l'acide chlorhydrique puis du chlorure de potassium, chacune à une molarité de $0,10000 \text{ mol.L}^{-1}$, les périodes respectives sont alors de $15,67332 T_0$ et $15,68556 T_0$. Calculer la masse volumique de chacune de ces solutions.

A.VI.3. On admet que la masse volumique d'une solution d'électrolytes est donnée par :

$$\rho = \frac{\sum_i c_i \cdot \rho_i}{\sum_i c_i}$$

Calculer la masse volumique d'une solution de force ionique molaire $0,10000 \text{ mol.L}^{-1}$, mélange équimolaire de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique. En déduire la molalité de chacun des ions présents ainsi que la force ionique exprimée en kg.mol^{-1} .

A.VII. Application à des mélanges acide chlorhydrique / chlorure de potassium.

A.VII.1. On opère avec des mélanges dont la force ionique totale est $0,10100 \text{ mol.kg}^{-1}$. Le tableau suivant indique les valeurs moyennes des pH obtenus après étalonnage avec deux tampons :

$m_{\text{acide}} (\text{mol.kg}^{-1})$	0,00020	0,00101	0,00251
pH	3,80	3,10	2,69

Tableau VII. Mesures de pH pour une solution de force ionique égale à $0,10100 \text{ mol.kg}^{-1}$.

En vous servant de la relation (6) (question A.II.9.c.), calculer le pH de chacune des solutions. Comparer avec les résultats expérimentaux. On donne $d_{\text{H}^+} = 9,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

A.VII.2. Les tableaux suivants indiquent les valeurs moyennes des pH obtenues après étalonnage avec deux tampons (« pH ») et les valeurs des pH calculées à partir de la relation (6) notées « pH_{DH} » et ce pour deux séries de mélanges de force ionique respectivement égales à $1,03500$ et $3,31400 \text{ mol.kg}^{-1}$.

$m_{\text{acide}} (\text{mol.kg}^{-1})$	0,00207	0,01035	0,02069
pH	2,75	2,05	1,74
pH_{DH}	2,81	2,11	1,81

Tableau VIII. Mesures de pH pour une solution de force ionique égale à $1,03500 \text{ mol.kg}^{-1}$.

$m_{\text{acide}} (\text{mol.kg}^{-1})$	0,00663	0,03314	0,08279
pH	2,03	1,32	0,93
pH_{DH}	2,32	1,62	1,22

Tableau IX. Mesures de pH pour une solution de force ionique égale à $3,31400 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Comparer les résultats théoriques et expérimentaux.

Proposer des interprétations à ces écarts et des méthodes pour les réduire.