Faculté des sciences et de la technologie --- Département S.T --- Durée : 1h-30 **06/06/ 2022**

EMD
Chimie des solutions
2ème GP

Question de cours 4 pts

Équilibrer les équations suivantes et indiquer : l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur :

- $Sn + HNO_3 \longrightarrow SnO_2 + H_2O + NO_2$
- $HNO_3 + H_2S \longrightarrow NO + H_2O + H_2SO_4$
- $FeCl_2 + KMnO_4 + HCl \longrightarrow FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + H_2O$
- $MnO_4^- + H^+ + Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$

Exercice 1 4 pts

On dispose des solutions de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$ des composés suivants:
HCl, NaCl, CH_3COOH (pKa 4,75) KOH, KNO_2(pKa 3,4)

1- Écrire les équations d'équilibre acido-basique en solution aqueuse pour chaque composé
2- Calculer le pH de chaque solution

Exercice 2 4 pts

1-Exprimer pour chaque composé le produit de solubilité Ks, puis calculer la solubilité molaire S .

- Ag_2CrO_4 chromate d'argent pKs = 11,9
- $AgCH_3CO_2$ éthanoate d'argent pKs = 2,7
- Ag_2CO_3 carbonate d'argent pKs = 11,1
- Ag_3PO_4 phosphate d'argent pKs = 19,9
- Ag_2SO_4 sulfate d'argent pKs = 4,8

2- A la fin de calcul faire un classement par solubilité décroissante

Exercice 3 4 pts

Le produit de solubilité du nitrite d'argent $AgNO_2$, sel peu soluble, est dans l'eau pure à 25°c, Ks =7,27 10^{-4}

1- Quelle et la solubilité S de ce sel dans l'eau à cette température ? Exprimer le résultat en $mol.L^{-1}$ et $g.L^{-1}$
2- Dans cette solution en ajoute une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ de concentration 0 ,0118 $mol.L^{-1}$, sel totalement soluble. On appellera S_1 la nouvelle solubilité de $AgNO_2$. Calculer S_1 ?

Données : masse molaire ($g.mol^{-1}$) Ag=108, N=14, O=16.

Exercice 4 4 pts

On réalise la pile suivante : $Cr/Cr(NO_3)_3 \,//\, AgNO_3/Ag$

1- Donner un schéma de la pile sur lequel on indiquera la polarité de chaque électrode , le sens de circulation des électrons , le sens du courant et les équations chimiques aux électrodes.

2- Écrire la réaction globale ayant lieu lorsque la pile débite.

3- Déterminer la force électromotrice de cette pile.

Données : $[Cr^{3+}] = 0,1$ mol/L , $[Ag^+] = 0,1$ mol/L , $E^0_{Cr3+/Cr} = -0,74V$, $E^0_{Ag+/Ag} = +0,799V$

2e G.P : corrigé type : chimie des solutions 06/06/2022

1) Question de cours (4 pts)

a) $Sn + 4HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O + 4NO_2$ (0,25)

(0) → (+4) : augmentation du N.O oxydation (0,25)

(+5) → (+4) : diminution du N.O (réduction) (0,25)

(0,25) HNO_3 : oxydant ; Sn : réducteur (0,25)

b) $8HNO_3 + 3H_2S \rightarrow 8NO + 4H_2O + 3H_2SO_4$ (0,25)

(-2) → (+6) : augmentation du N.O oxydation (0,25)

(+5) → (+2) : diminution du N.O réduction (0,25)

(0,25) HNO_3 : oxydant ; H_2S : réducteur (0,25)

c) $5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \rightarrow 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$ (0,25)

(+7) → (+2) : diminution du N.O réduction (0,25)

(+2) → (+3) : augmentation du N.O oxydation (0,25)

(0,25) $KMnO_4$ oxydant ; $FeCl_2$: réducteur (0,25)

d) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{+2} \rightarrow Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$ (0,25)

(+7) → (+2) : diminution du N.O réduction (0,25)

(+2) → (+3) : augmentation du N.O oxydation (0,25)

(0,25) MnO_4^- : oxydant ; Fe^{+2} : réducteur (0,25)

N.O : nbre d'oxydation

Exercice 1 (4 pts)

a) $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (0,25) (0,25)

$pH = -\log c = -\log(0,1) = 1 \Rightarrow pH = 1$ (0,25)

b) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ (0,25) (0,25)

$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) = \frac{1}{2}(4,75 - \log(0,1)) \Rightarrow pH = 2,875$ (0,25)

c) $NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$ (0,25)

sel

Na^+ ← NaOH base forte (0,25)

Cl^- ← HCl acide fort (0,25)

$\Rightarrow pH = 7$ (0,25)

d) 1 KOH (0,25) $\xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$ (0,25) base forte (0,25)

$pH = 14 + \log c \Rightarrow pH = 14 + \log(0,1) = 14 - 1 = 13 \Rightarrow pH = 13$ (0,25)

e) $KNO_2 \xrightarrow[\text{Sel}]{H_2O} K^+ + NO_2^-$ (0,25)

K^+ ← KOH base forte (0,25)

NO_2^- ← HNO_2 acide faible (0,25)

(0,25) $\Rightarrow$ base faible

$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log c)$ (0,25)

$pH = 0,5(14 + 3,4 - 1) = 7,2 \Rightarrow pH = 8,2$

(1)

2e CP : corrigé type : chimie des solutions 06/06/2022

1) Question de cours (4 pts)

augmentation du N.O oxydation

(0) (+4)

① $Sn + 4HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O + 4NO_2$ (0,25)

(+5) (+4)

diminution du N.O (réduction)

HNO_3 : oxydant
Sn : réducteur

augmentation du N.O oxydation

(-2) (0)

② $8HNO_3 + 3H_2S \rightarrow 8NO + 4H_2O + 3H_2SO_4$

(+5) (+2)

diminution du N.O réduction

HNO_3 : oxydant
H_2S : réducteur

augmentation du N.O oxydation

(+2) (+3)

③ $5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \rightarrow 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$

(+7) (+2)

diminution du N.O réduction

$KMnO_4$: oxyd
$FeCl_2$: réduct

augmentation du N.O oxydation

(+7) (+2) (+3)

④ $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{+2} \rightarrow Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$

diminution du N.O réduct

MnO_4^- : oxydant
Fe^{+2} : réducteur

N.O : nbre d'oxydation

Exercice 1 (4 pts)

① $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (0,25) (0,25) $\Rightarrow$ acide fort (0,25)

$pH = -\log c = -\log(0,1) = 1 \Rightarrow pH = 1$ (0,25)

② $CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$ (0,25) $\Rightarrow$ acide faible (0,25)

$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) = \frac{1}{2}(4,75 - \log(0,1)) \Rightarrow pH = 2,875$ (0,25)

③ $NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$ (0,25)

sel

Na^+ : NaOH base forte (0,25)

Cl^- : HCl acide fort (0,25)

$\Rightarrow pH = 7$ (0,25)

④ 1 $KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$ (0,25) $\Rightarrow$ base forte (0,25)

$pH = 14 + \log c \Rightarrow pH = 14 + \log(0,1) = 14 - 1 = 13 \Rightarrow pH = 13$ (0,25)

⑤ $KNO_2 \xrightarrow[\text{Sel}]{H_2O} K^+ + NO_2^-$ (0,25) (0,25)

K^+ : KOH base forte (0,25)

NO_2^- : HNO_2 acide faible (0,25) $\Rightarrow$ base faible

$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log c)$ (0,25)

$pH = 0,5(14 + 3,4 - 1) = 7,2 \Rightarrow pH = 8,2$

(1)

Suite corrigé type chimie des solutions 06/06/2022

4 pts Exercice 2 $pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$

① $Ag_2CrO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$ (0,25) $\Rightarrow pK_s = 11,9 \Rightarrow K_s = 10^{-11,9} = 1,25\,10^{-12}$ (0,25)

2s s

$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{-2}]$

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,25\,10^{-12}}{4}} = 6,78\,10^{-5}$ mole/l (0,25)

② $AgCH_3CO_2 \longrightarrow Ag^+ + CH_3CO_2^-$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-2,7} = 1,99\,10^{-3}$ (0,25)

s s

$K_s = [Ag^+][CH_3CO_2^-]$

$K_s = s \cdot s = s^2$

$s = \sqrt[2]{K_s} = \sqrt[2]{1,99\,10^{-3}} = 0,0444$ mol/l (0,25)

③ $Ag_2CO_3 \longrightarrow 2Ag^+ + CO_3^{-2}$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-11,1} = 7,94\,10^{-12}$ (0,25)

2s s

$K_s = [Ag^+]^2 [CO_3^{-2}]$

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,94\,10^{-12}}{4}} = 1,25\,10^{-4}$ mol/l (0,25)

④ $Ag_3PO_4 \longrightarrow 3Ag^+ + PO_4^{-3}$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-19,9} = 1,25\,10^{-20}$ (0,25)

3s s

$K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{-3}]$

$K_s = (3s)^3 s = 27s^4$

$s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,25\,10^{-20}}{27}} = 4,64\,10^{-6}$ mol/l (0,25)

(0,25) ordre de solubilité décroissant $AgCH_3CO_2 > Ag_2SO_4 > Ag_2CO_3 > Ag_2CrO_4 > Ag_3PO_4$ (0,25)

⑤ $Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{-2}$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-4,8} = 1,58\,10^{-5}$

2s s

$K_s = [Ag^+]^2 [SO_4^{-2}]$ (0,25)

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,58\,10^{-5}}{4}} = 0,016$ mol/l (0,25)

4 pts Exercice 3

1) $K_s = 7,27\,10^{-4}$ $AgNO_2 \longrightarrow Ag^+ + NO_2^-$ (0,25)

s s

(0,25) $K_s = [Ag^+][NO_2^-] \Rightarrow [Ag^+] = [NO_2^-] = s$ (0,25)

$K_s = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt[2]{K_s} = \sqrt{7,27\,10^{-4}} = 2,69\,10^{-2}$ mol/l

$s_{g/l} = s_{mol/l} \cdot \Pi_{g/mol} \Rightarrow \Pi_{AgNO_2} = 154$ g/mol (0,25)

2

Suite exercice 3

$S_{g/l} = S_{mol/l} \cdot M = 2,69\,10^{-2} \cdot 154 = 4,14 \Rightarrow S_{g/l} = 4,14\ g/l$ (0,25)

2.) $AgNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^-$ $[Ag^+]_{AgNO_3} = 0,0118\ mol/l$ (0,25) (0,25)

avec $[Ag^+]_{AgNO_2} = [NO_2^-]_{AgNO_2} = S_1$ (0,25) donc $[Ag^+]_{TOT} = [Ag^+]_{AgNO_3} + [Ag^+]_{AgNO_2}$ (0,25)

$[Ag^+]_{TOT} = 0,0118 + S_1$ (0,25)

$K_S = cte$ (0,25) $\Rightarrow K_S = [Ag^+] \cdot [NO_2^-]$

$= (0,0118 + S_1) \cdot S_1 = 7,27\,10^{-4}$

(0,25) $K_S = S_1^2 + 0,0118\,S_1 - 7,2\,10^{-4} = 0$ equation du 2nd degré : $ax^2 + bx + c = 0$

$\Delta = b^2 - 4ac \Rightarrow \Delta = (0,0118)^2 - 4(-7,27\,10^{-4})$ (0,25)

$\Delta = 1,39\,10^{-4} + 29,08\,10^{-4}$

$\Delta = 30,47\,10^{-4} \Rightarrow \sqrt{\Delta} = 0,0552$

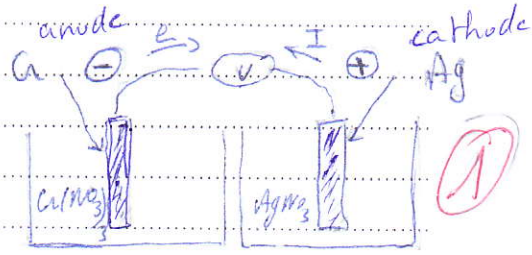
(0,25) $S_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$ $S_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$

$S_1 = -0,0335$ $S_1 = 0,0217$ (0,25)

dans la solubilité $S_1 = 2,17\,10^{-2}\ mol/l$

(0,25) on constate que $S_1 < S$ l'effet d'ion commun diminue la solubilité

Exercice 4 (4pts)



1.) les equations aux électrodes (0,25)

(0,25) anode : $Cr \longrightarrow Cr^{+3} + 3e$ oxydation

(0,25) cathode : $3 \times (Ag^+ + 1e \longrightarrow Ag)$ reduction

(0,25) Réaction globale $3Ag^+ + Cr \longrightarrow Cr^{+3} + 3Ag$

2.) Les potentiels de demis réactions

(0,25) $E_{(-)} = E_1 = E^\circ_{Cr} + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Cr^{+3}]}{[Cr]}$ concentration du Cr solide $\simeq 1$

(0,25) $E_{(+)} = E_2 = E_{Ag} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]}$ concentration du Ag solide $\simeq 1$

$E_1 = -0,74 + \frac{0,06}{3} \log(0,1) = -0,74 - 0,02 = -0,76\ V$ (0,25)

$E_2 = 0,799 + 0,06 \log(0,1) = 0,799 - 0,06 = 0,739\ V$ (0,25)

(0,25) la force électromotrice $F.e.m = E_{(+)} - E_{(-)} = E_2 - E_1$

(0,25) $F.e.m = 0,739 + 0,76 = 1,499 \simeq 1,50\ V$

$Fe = 1,50\ V$ (0,25)

(1) (3)

2e G.P corrigé type : chimie des solutions 06/06/20

4pts

1) Question de cours (0,25)

augmentation du N.O oxydation

(0) (+4) (+5) (+4)

a) $Sn + 4HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O + 4NO_2$ (0,25) (0,25)

HNO_3 : oxydant
Sn : réducteur

diminution du N.O (réduction)

(0,25)

augmentation du N.O oxydation

(-2) (+6)

b) $8HNO_3 + 3H_2S \rightarrow 8NO + 4H_2O + 3H_2SO_4$ (0,25) (0,25)

(+5) (+2)

HNO_3 : oxydo
H_2S : réduct

diminution du N.O réduction

augmentation du N.O oxydation

(+2) (+3)

c) $5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \rightarrow 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$ (0,25) (0,25) (0,25)

(+7) (+2)

$KMnO_4$: O
$FeCl_2$: réd

diminution du N.O réduction

augmentation du N.O oxydation

(+7) (+2) (+3)

d) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{+2} \rightarrow Mn^{+2} + 5Fe + 4H_2O$ (0,25) (0,25) (0,25)

MnO_4^- : Oxyd
Fe^{+2} : Redu

diminution du N.O réduct

N.O : nbre d'oxydation

4,5 pts

Exercice 1

a) $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (0,25) => acide fort (0,25)

$pH = -\log c = -\log(0,1) = 1 \Rightarrow pH = 1$ (0,25)

b) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ (0,25) => acide faible (0,25)

$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) = \frac{1}{2}(4,75 - \log(0,1)) \Rightarrow pH = 2,875$ (0,25)

c) $NaCl \xrightarrow[\text{Sel}]{H_2O} Na^+ + Cl^-$ (0,25)

Na^+ : ion neutre
Cl^- : base faible

HCl : acide fort (0,25)

=> pH = 7 (0,25)

d) $KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$ (0,25) => base forte (0,25)

$pH = 14 + \log(c_b) = 14 - 1 = 13 \Rightarrow pH = 13$ (0,25)

e) $KNO_2 \xrightarrow[\text{Sel}]{H_2O} K^+ + NO_2^-$ (0,25)

K^+ : ion neutre
NO_2^- : base faible

KOH : base forte
HNO_2 : acide faible

=> base faible (0,25)

$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log c)$

$pH = 0,5(14 + 3,4 - 1) = 7,2$ => pH = 8,2 (0,25)

Suite corrigé type chimie des solutions 06/06/2022

4,5 pts Exercice 2 $pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$

① $Ag_2CrO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$ (0,25) $\Rightarrow pK_s = 11,9 \Rightarrow K_s = 10^{-11,9} = 1,25\,10^{-12}$ (0,25)

2s s

$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{-2}]$

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,25\,10^{-12}}{4}} = 6,78\,10^{-5}$ mole/l (0,25)

② $AgCH_3CO_2 \longrightarrow Ag^+ + CH_3CO_2^-$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-2,7} = 1,99\,10^{-3}$ (0,25)

s s

$K_s = [Ag^+][CH_3CO_2^-]$

$K_s = s \cdot s = s^2$

$s = \sqrt[2]{K_s} = \sqrt[2]{1,99\,10^{-3}} = 0,044$ mol/l (0,25)

③ $Ag_2CO_3 \longrightarrow 2Ag^+ + CO_3^{-2}$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-11,1} = 7,94\,10^{-12}$ (0,25)

2s s

$K_s = [Ag^+]^2 [CO_3^{-2}]$

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,94\,10^{-12}}{4}} = 1,25\,10^{-4}$ mol/l (0,25)

④ $Ag_3PO_4 \longrightarrow 3Ag^+ + PO_4^{-3}$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-19,9} = 1,25\,10^{-20}$ (0,25)

3s s

$K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{-3}]$

$K_s = (3s)^3 s = 27s^4$

$s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,25\,10^{-20}}{27}} = 4,64\,10^{-6}$ mol/l (0,25)

(0,25) ordre de solubilité décroissant $AgCH_3CO_2 > Ag_2SO_4 > Ag_2CO_3 > Ag_2CrO_4 > Ag_3PO_4$

⑤ $Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{-2}$ (0,25) $\Rightarrow K_s = 10^{-4,8} = 1,58\,10^{-5}$ (0,25)

2s s

$K_s = [Ag^+]^2 [SO_4^{-2}]$

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,58\,10^{-5}}{4}} = 0,016$ mole/l (0,25)

4pts Exercice 3

1) $K_s = 7,27\,10^{-4}$ $AgNO_2 \longrightarrow Ag^+ + NO_2^-$ (0,25)

s s

(0,25) $K_s = [Ag^+][NO_2^-] \Rightarrow [Ag^+] = [NO_2^-] = s$

$K_s = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt[2]{K_s} = \sqrt{7,27\,10^{-4}} = 2,69\,10^{-2}$ mol/l (0,25)

2) $s_{g/l} = s_{mol/l} \cdot \Pi_{g/mol} \Rightarrow \Pi_{AgNO_2} = 154$ g/mol (0,25)