2022 / 2021

corrigé type : E.N.D chimie des solutions

2ème GP

Ex 1 (6 pts)

1) diminution de N.O réduction (0,25)

$Sn^{(0)} + 4\,H\overset{(+5)}{N}O_3 \longrightarrow Sn\overset{(+4)}{O_2} + 2\,H_2O + 4\,\overset{(+4)}{N}O_2$

augmentation de N.O oxydation (0,25)

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

diminution de N.O réduction (0,25)

$8\,H\overset{(+5)}{N}O_3 + 3\,H_2\overset{(-2)}{S} \longrightarrow 8\,\overset{(+2)}{N}O + 4\,H_2O + 3\,H_2\overset{(+6)}{S}O_4$

augmentation de N.O oxydation (0,25)

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

diminution de N.O réduction (0,25)

$5\,Fe\overset{(+2)}{Cl_2} + 1\,K\overset{(+7)}{Mn}O_4 + 8\,HCl \longrightarrow 5\,\overset{(+3)}{Fe}Cl_3 + \overset{(+2)}{Mn}Cl_2 + KCl + 4\,H_2O$ (0,25)

augmentation de N.O oxydation (0,25)

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

2) ① $Ag_3PO_4 \longrightarrow 3\,Ag^+ + PO_4^{-3}$ (0,25)

3s s

(0,25) $K_S = [Ag^+]^3[PO_4^{-3}] = (3s)^3(s) = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_S}{27}}$ (0,25)

$pK_S = 19,9 \Rightarrow K_S = 10^{-19,9} = 1,25\,10^{-20}$ (0,25) $K_S = 1,25\,10^{-20}$

$s = \sqrt[4]{\frac{1,25\,10^{-20}}{27}} = 4,64\,10^{-6}$ mol/L $s = 4,64\,10^{-6}$ mol/L

② $Ag_2SO_4 \xrightarrow{(0,25)} 2\,Ag^+ + SO_4^{-2}$ $K_S = [Ag^+]^2[SO_4^{-2}]$ (0,25)

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

$s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$ (0,25)

(N)

$pK_s = 4,8$ ..... $K_s = 10^{-4,8}$ $\Rightarrow$ $K_s = 1,58.10^{-5}$ (0,25)

$S = \sqrt[3]{\frac{1,58.10^{-5}}{4}}$ $\Rightarrow$ $S = 0,016$ mol/l

• $AgCl$ (0,25) $\rightleftharpoons$ $Ag^+ + Cl^-$ ..... $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ (0,25)

S ..... S ..... $K_s = S^2$ $\Rightarrow$ $S = \sqrt{K_s}$ (0,25)

$pK_s = 9,8$ ..... $K_s = 10^{-9,8}$ $\Rightarrow$ $K_s = 1,58.10^{-10}$ (0,25)

$S = \sqrt{1,58.10^{-10}}$ $\Rightarrow$ $S = 1,25.10^{-5}$ mol/l

Exercice 2 (4 pts)

1) $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$ (0,25) ..... $M_{FeCl_3} = 162,2$ g/mol ..... $K_s = 5.10^{-10}$

$n = \frac{m}{M} = C.V$ $\Rightarrow$ $C = \frac{m}{V.M}$ $\Rightarrow$ $C = [FeCl_3] = ?$ (0,25)

$C = \frac{0,1622}{162,2 \cdot 1l}$ $\Rightarrow$ $C = 10^{-3}$ M (0,25)

$[FeCl_3] = [Fe^{3+}] = \frac{[Cl^-]}{3}$ $\Rightarrow$ $[Cl^-] = 3[Fe^{+3}] = 3C = 3.10^{-3}$ M (0,25)

$[Fe^{+3}] = 10^{-3}$ M , $[Cl^-] = 3.10^{-3}$ M (0,25)

produit ionique $P_i = [Fe^{3+}] \cdot [Cl^-]^3 = 10^{-3} \cdot (3.10^{-3})^3 = 27.10^{-12}$ M (0,25)

$P_i = 27.10^{-12}$ ..... $K_s = 5.10^{-10}$ ..... donc $P_{i\,FeCl_3} < K_{s\,FeCl_3}$ donc il y a dissolution totale (0,5)

2) $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ (0,25) $\Rightarrow$ $C' = [AgCl] = [Ag^+] = [Cl^-]$ (0,25)

$C' = \frac{m}{V.M} = \frac{1,433}{1l \cdot 143,3} = 0,01 = 10^{-2}$ M ..... $C' = 10^{-2}$ M (0,25)

$[Cl^-]_{total} = [Cl^-]_{FeCl_3} + [Cl^-]_{AgCl}$ (0,25) $= 3.10^{-3} + 10^{-2} = 0,3.10^{-2} + 10^{-2} = 1,3.10^{-2}$ M

$[Cl^-]_{total} = 1,3.10^{-2}$ M (0,25)

$P_i = [Fe^{+3}][Cl^{-1}]^3 = (10^{-3})(1,3.10^{-2})^3 = 10^{-3}(2,197.10^{-6})$ (0,25)

$P_i = 2,197.10^{-9}$ ..... $K_s = 5.10^{-10}$

$P_i > K_s$ il y a donc une précipitation (0,5)

2

Exercice 3 (5 pts)

1) calcul de la concentration de NH_4Cl :

$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ (0,25) Cl^- espèce indifférente

sel — NH_4OH base faible — acide fort

$[NH_4^+$ acide faible NH_4^+/NH_3 donc le pH est celui d'un acide faible (0,5)

$pH_{acide faible} = \frac{1}{2}(pKa - \log C)$ (0,25) $\Rightarrow C = 10^{pKa - 2pH} = 10^{9,2 - 2 \cdot 5,1} = 10^{-1}$ M

$C = 10^{-1}$ M (0,25)

2) pour l'ajout de NaOH (15 ml, 2M) dans la solution on a l'acide NH_4^+ et sa base conjuguée NH_3 donc c'est un milieu tampon (0,5)

$pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ (0,25)

$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$ (0,25)

t_0: $0,7 \cdot 10^{-1}$ — $15 \cdot 10^{-3} \cdot 2$

$7 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ (0,25)

t_f: $4 \cdot 10^{-2}$ — 0 — $3 \cdot 10^{-2}$ (0,25)

$pH = pKa + \log \frac{(3 \cdot 10^{-2})}{(4 \cdot 10^{-2})}$

$pH = 9,075$ (0,5)

3) calcul de pH en l'addition de H_3O^+ ($2,5 \cdot 10^{-2}$ M)

(0,25) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$; $pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ (0,5)

t_0: $3 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$ — $4 \cdot 10^{-2}$; $pH = 9,2 + \log \frac{(0,5 \cdot 10^{-2})}{(6,5 \cdot 10^{-2})}$ (0,25)

(0,25) t_f: $0,5 \cdot 10^{-2}$ — 0 — $6,5 \cdot 10^{-2}$

$pH = 7,08$ (0,5)

Exercice 4 (5 pts)

(−) anode : oxydation (0,25) électrode Cr

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

oxydation anodique (1)

(+) cathode : réduct. (0,25) ⊖ $Cr/Cr(NO_3)_3$ // $AgNO_3/Ag$ ⊕ (red/ox — ox/red)

$Ag^+ + 1e \longrightarrow Ag$ (0,25) — réduct. cathodique

$Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3e$ (1)

$3 \times Ag^+ + 1e \longrightarrow Ag$ (2) (0,25)

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

les potentiels des demi-réactions :

$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \log [Cr^{+3}]$ (0,5)

$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [Ag^+]$ (0,5)

(3)

$E_1 = -0,74 + \frac{0,06}{3} \log(10^{-1}) \Rightarrow E_1 = -0,76\,V$ (0,25)

$E_2 = 0,799 + 0,06 \log(10^{-1}) = E_2 = 0,739\,V$ (0,25)

$E_2 > E_1$ (0,25)

$F.e.m = E_+ - E_- = 0,739 - (-0,76) = 1,499$

$F.e.m = 1,499\,V$ (0,5)