

# Contrôle de Chimie AI3 -6 Juillet 2015

(Enseignant : Laurent Gry)

## Exercice 1 (4 points):

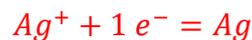
On plonge une lame de zinc dans  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de nitrate d'argent de concentration égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Quelle est la réaction qui a lieu spontanément ?
- 2) Quelle est la masse d'argent déposé quand la quasi-totalité des ions  $\text{Ag}^+$  a disparu ?  
Quelle est la perte de masse subie par la lame de zinc ?

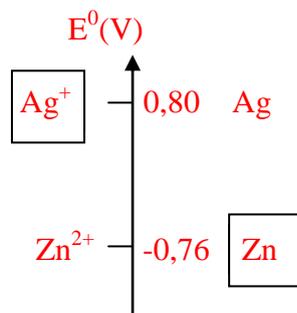
Données :  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$   $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$   $M(\text{Ag})=108 \text{ g/mol}$   $M(\text{Zn})=65,4 \text{ g/mol}$

### Corrigé :

- 1) Demi-équations associées aux couples redox :



Ecrivons la réaction de l'oxydant du couple de plus fort potentiel standard sur le réducteur du couple de plus faible potentiel.



La constante d'équilibre associée à cette réaction est :

$$K = \text{Ln} \left( \frac{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^2} \right)$$

Or à l'équilibre, on doit avoir égalité des potentiels de Nernst, soit :

$$E^0(Ag^+, Ag) + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+_{(aq)}] = E^0(Zn^{2+}, Zn) + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^+_{(aq)}]$$

Ce qui conduit à :

$$K = e^{\frac{2F(E^0(Ag^+, Ag) - E^0(Zn^{2+}, Zn))}{RT}} = e^{\frac{2 \times 91\,500 \times (0,80 + 0,76)}{8,314 \times 293}} \approx e^{117}$$

La valeur très élevée de la constante de réaction montre que cette dernière est totale. C'est donc la réaction qui se déroule spontanément.

2) En notant  $x$  le degré d'avancement final de la réaction,  $c_0$  la concentration initiale en ions argent et  $V_0$  le volume de la solution, un tableau d'avancement donne :

- pour la quantité d'ions argent à l'équilibre :

$$n_{Ag^+} = c_0 V_0 - 2x = 0$$

Donc :

$$x = \frac{c_0 V_0}{2} = \frac{0,1 \times 0,1}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- pour la quantité d'argent déposée :

$$n_{Ag} = 2x = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- pour la quantité de zinc consommée :

$$n_{Zn} = x = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit les masses correspondantes :

- masse d'argent déposée :

$$m_{Ag} = n_{Ag} M(Ag) = 1,0 \times 10^{-2} \times 108 \approx 1,08 \text{ g}$$

- masse de zinc consommée :

$$m_{Zn} = n_{Zn} M(Zn) = 5,0 \times 10^{-3} \times 65,4 \approx 0,33 \text{ g}$$

## Exercice 2 (5 points):

Le bilan de fonctionnement d'une pile fer-argent est :  $\text{Fe} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag}$

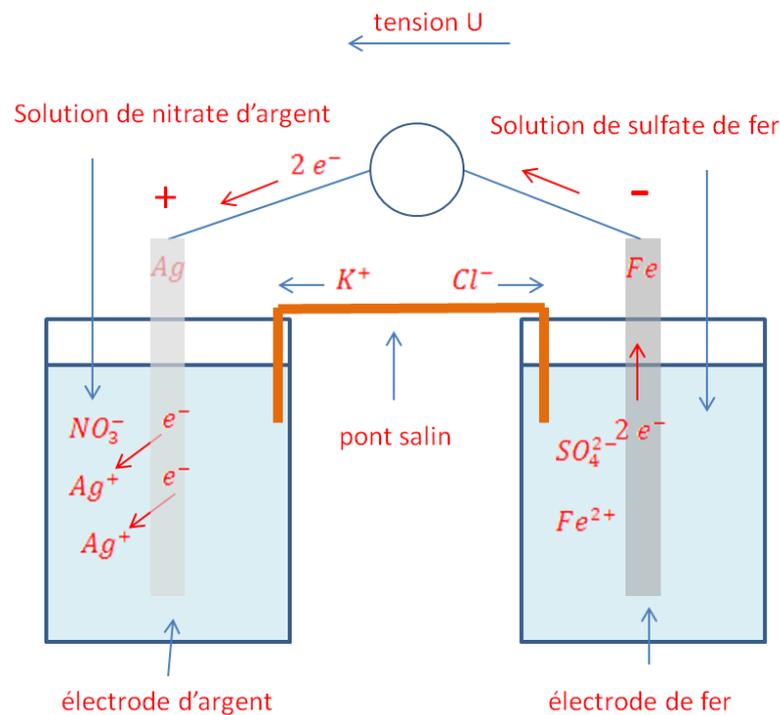
1. Faire un dessin avec deux demi-piles mettant en œuvre cette réaction en faisant apparaître tous les éléments du circuit (voltmètre, pont, ...)
2. Définir la réduction et dire quelle espèce est réduite
3. Définir l'oxydation et dire quelle espèce est oxydée
4. Définir l'anode de la pile et la cathode ainsi que leurs polarités
5. Pendant le fonctionnement de la pile, la masse de l'électrode de fer a diminué de  $\Delta m(\text{Fe}) = 50 \text{ mg}$ . Quelle est la quantité d'électricité  $Q$  débitée par la pile ?

Déterminer  $\Delta m(\text{Ag})$  la variation de masse correspondante de l'électrode d'argent

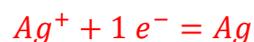
Données :  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g/mol}$

### Corrigé :

1)



- 2) Une espèce est réduite si elle gagne un ou plusieurs électrons. C'est donc l'ion argent qui est réduit selon la demi-équation :



- 3) Une espèce est oxydée si elle perd un ou plusieurs électrons. C'est donc le fer qui est oxydé selon la demi-équation :



- 4) L'anode de la pile est l'électrode où se produit l'oxydation (celle qui fournit donc les électrons captés lors de l'oxydation au circuit). C'est donc l'électrode de fer et c'est la borne négative. La cathode de la pile est l'électrode où se produit la réduction (celle donc qui capte des électrons au circuit). C'est donc l'électrode d'argent et c'est la borne positive.
- 5) Il y a deux fois plus d'électrons consommés que d'atomes de fer consommés donc :

$$n_{e^-} = 2 \frac{\Delta m(Fe)}{M(Fe)}$$

D'autre part, la quantité d'électricité débitée est liée aux nombre d'électrons consommés par :

$$Q = n_{e^-} F$$

D'où :

$$Q = 2 F \frac{\Delta m(Fe)}{M(Fe)} = 2 \times 96\,500 \times \frac{0,05}{55,8} \approx 173 \text{ C}$$

- 6) La quantité d'argent déposé sur l'électrode d'argent est le double de la quantité de fer consommé, soit:

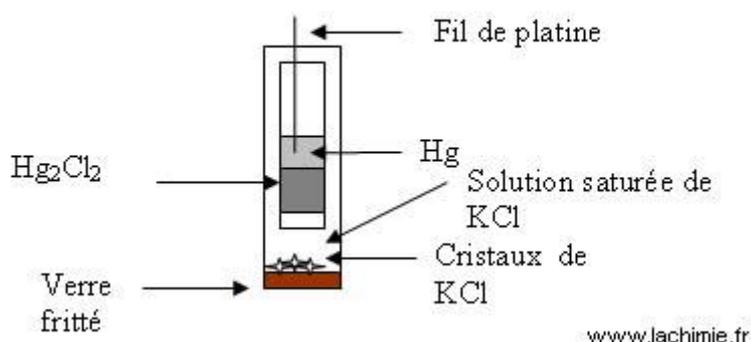
$$n_{Ag} = 2 n_{Fe} = 2 \times \frac{0,05}{55,8} \approx 1,79 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse d'argent déposé est donc :

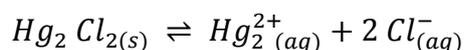
$$m_{Ag} = n_{Ag} M(Ag) = 1,79 \times 10^{-3} \times 108 \approx 0,19 \text{ g}$$

### Exercice 3 : Electrode au Calomel (7 points)

Une électrode au calomel est une électrode formée d'un fil de Platine plongeant dans du mercure en contact avec du chlorure mercurique  $Hg_2Cl_2$  (Calomel) et une solution saturée de chlorure de potassium KCl. L'électrode est désignée par le symbole :  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$



- 1) Ecrire la demi-équation associée au couple redox ( $Hg_2Cl_{2(s)}$ ,  $Hg_{(l)}$ ),
- 2) Le calomel est en équilibre avec les ions  $Hg_2^{2+}$  et les ions chlorure  $Cl^-$  de la solution selon la réaction :



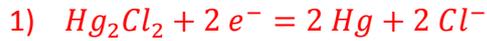
Cette réaction a une constante d'équilibre :

$$K_S = [Hg_2^{2+(aq)}] [Cl_{(aq)}^-]^2 = 1,32 \times 10^{-18}$$

- a) Le calomel est-il très soluble dans l'eau ?
  - b) Quel est le nombre d'oxydation de chacun des deux atomes de mercure  $Hg$  dans l'ion  $Hg_2^{2+}$  ?
  - c) Ecrire la demi-équation associée au couple ( $Hg_2^{2+(aq)}$ ;  $Hg$ )
  - d) Exprimer à partir de la formule de Nernst, le potentiel du couple ( $Hg_2^{2+(aq)}$ ;  $Hg$ ) à  $25^\circ C$ , son potentiel standard étant à cette température :  $E^0 = 0,79 V$
  - e) Exprimer ce potentiel en fonction de  $K_S$  et  $[Cl_{(aq)}^-]$
- 3) La solution dans laquelle baigne le calomel étant saturée en chlorure de potassium, calculer la concentration en ions chlorures sachant qu'on peut dissoudre au maximum  $340 g$  de chlorure de potassium dans un litre d'eau pure.  
Données : Masse molaire :  $M(KCl) = 74,5 g mol^{-1}$
  - 4) Vérifier que ce potentiel est proche de la valeur expérimentale :  $0,25 V$  environ

- 5) En plongeant une telle électrode dans une solution de nitrate d'argent de concentration  $1 \text{ mol L}^{-1}$  dans laquelle plonge un fil d'argent, quelle sera la tension mesurée entre le fil d'argent et le fil de platine de l'électrode au calomel.

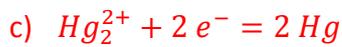
**Corrigé :**



2)

a) Peu soluble car  $K_S \ll 1$

b) L'ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  se présente sous la forme :  $^+\text{Hg} - \text{Hg}^+$ . Chaque atome de mercure est donc porteur d'une charge élémentaire. Son nombre d'oxydation est donc 1.



d)  $E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = E^0 + \frac{RT}{2F} \text{Ln} [\text{Hg}_2^{2+}] = 0,79 + \frac{0,059}{2} \text{Ln} [\text{Hg}_2^{2+}]$

e)  $E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = 0,79 + \frac{0,059}{2} \text{Ln} \left( \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]_{(aq)}^2} \right)$

3)

$$[\text{Cl}^-]_{(aq)} = \frac{340}{74,5} \approx 4,6 \text{ mol}$$

4)  $E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = 0,79 + \frac{0,059}{2} \text{Ln} \left( \frac{1,32 \times 10^{-18}}{4,6^2} \right) \approx 0,22 \text{ V}$

5)  $E(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) + \frac{RT}{1F} \text{Ln} [\text{Ag}^+]_{(aq)} = 0,80 \text{ V}$

6) Tension :  $U = E(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = 0,80 - 0,25 = 0,55 \text{ V}$

**Exercice 4 : Acide phosphorique (4 points)**

L'acide phosphorique est un triacide de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$  qui se présente à température ambiante sous forme d'un solide cristallin.

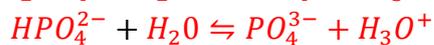
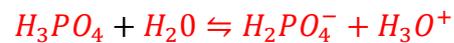
- 1) Rappeler la définition d'un acide et d'une base au sens de Bronsted

- 2) Ecrire les trois réactions de la réaction de dissolution de cet acide dans une solution aqueuse.
- 3) Faire apparaître les trois couples acide base ainsi définis et nommer les divers acides et bases
- 4) Comment appelle t'on un composé à la fois acide et base au sens de Bronsted ?

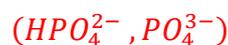
**Corrigé :**

- 1) Un acide au sens de Bronsted est un composé (molécule ou ion) susceptible de libérer un proton. Une base au sens de Bronsted est un composé (atome, molécule ou ion) susceptible de capter un proton.

2)



- 3) Couples acide-base :



Noms :



- 4) Un composé à la fois acide et base est un ampholyte.

**Exercice 5 : Fabrication d'un engrais : le nitrate d'ammonium (3 points)**

Le nitrate d'ammonium est un sel de l'acide nitrique et de l'ammoniac. Il est utilisé notamment comme engrais.

- 1) Donner la formule de l'acide nitrique ainsi que sa base conjuguée et écrire la réaction d'échange de proton. Nommer la base.

- 2) Donner la formule de l'ammoniac ainsi que son acide conjugué et écrire la réaction d'échange de proton. Nommer l'acide.
- 3) En déduire la réaction de l'acide nitrique sur l'ammoniac

**Corrigé :**

- 1) Acide nitrique :  $HNO_3$ , base conjugué :  $NO_3^-$  (ion nitrate)

Demi-équation :



- 2) Ammoniac :  $NH_3$ , acide conjugué :  $NH_4^+$  (ion ammonium)

Demi-équation :



- 3)  $HNO_3 + NH_3 \rightarrow NO_3^- + NH_4^+$

**Exercice 6 : Solution tampon (7 points)**

Pour obtenir une solution tampon d'acide éthanoïque, on peut employer trois procédés.

- 1) Créer par exemple une solution d'acide éthanoïque de concentration  $c_A = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  en dissolvant dans  $100 \text{ mL}$  d'eau distillée une masse  $m_A$  d'acide éthanoïque, puis en versant un volume  $V_B$  de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 
  - a) Donner la formule brute de l'acide éthanoïque
  - b) Calculer sa masse molaire
  - c) En déduire la masse  $m_A$
  - d) Sachant que l'expérience donne une mesure de pH égale à 3, classer les espèces présentes dans la solution d'acide éthanoïque, selon les critères : ultra-majoritaire-majoritaire-minoritaire, ultra-minoritaire
  - e) Ecrire la réaction de l'acide éthanoïque sur l'eau. Que peut-on en dire ?
  - f) Sachant que le  $p_{KA}$  du couple (acide éthanoïque, ion éthanoate) est 4,8 faire un diagramme de prédominance des formes acides et basiques selon le pH.
  - g) Ecrire la réaction de l'acide éthanoïque sur l'hydroxyde de sodium. Calculer sa constante de réaction. Que peut-on dire de la réaction ?
  - h) A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le volume  $V_B$  pour obtenir une solution tampon c'est-à-dire de pH égal au  $p_{KA}$

**Corrigé :**

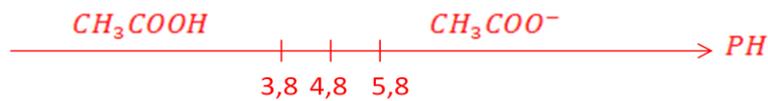
- a)  $C_2H_4O_2$   
b)  $M(C_2H_4O_2) = 2 \times 12 + 4 + 2 \times 16 = 60 \text{ g mol}^{-1}$   
c)  $m_A = c_A V_A M = 0,1 \times 0,1 \times 60 = 6,0 \times 10^{-1} \text{ g}$   
d)  $H_2O$  : *ultramajoritaire*,  
 $CH_3COOH$  : *majoritaire*,  
 $CH_3COO^-$ ,  $H_3O^+$  : *minoritaires*  
 $HO^-$  : *ultraminoritaire*  
e)  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

La constante de dissociation acide associée à cette réaction est :

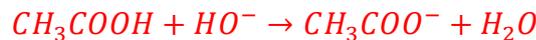
$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4,8} \ll 1$$

La réaction est donc très partielle, ce qui est la caractéristique d'un acide faible.

- f) Diagramme de prédominance



- g)



Constante de réaction :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][HO^-]} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}}$$

Donc :

$$K \approx 10^9 \gg 1$$

La réaction est donc totale

- h) Si on note  $x$  le degré d'avancement final de la réaction précédente, on doit avoir pour obtenir une solution tampon, à l'équilibre :

$$n_{CH_3COOH} = n_{CH_3COO^-}$$

Soit :

$$c_A V_A - x = x$$

Sachant que l'ion hydroxyde est le réactif limitant:

$$n_{HO^-} = c_B V_B - x = 0$$

D'où :

$$c_B V_B = \frac{c_A V_A}{2}$$

Soit :

$$V_B = \frac{c_A V_A}{2 c_B} = \frac{V_A}{2} = 50 \text{ mL}$$

- 2) On peut également préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 4,8$  en introduisant dans par exemple  $100 \text{ mL}$  d'eau distillée la masse  $m_A$  d'acide éthanoïque précédente et une masse  $m_B$  d'un sel de cet acide, par exemple l'acétate de sodium.
- Pourquoi peut-on légitimement penser que les nombres de moles d'acide éthanoïque et d'ion acétate à l'équilibre vont être quasiment identiques aux nombres de moles introduits ?
  - En utilisant la formule d'Henderson, en déduire le nombre de mole d'acétate de sodium à introduire pour obtenir une solution de  $\text{pH}$  égal à  $4,8$
  - Calculer la masse molaire de l'acétate de sodium sachant  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g mol}^{-1}$  et en déduire la masse  $m_B$

**Corrigé :**

- a) Pour des quantités molaires de base et d'acide conjuguées introduites de mêmes ordres de grandeur, on sait par expérience que le  $\text{PH}$  est voisin du  $\text{PK}_A$ , ce qui donne à l'équilibre :

$$[H_3O^+] \text{ de l'ordre de } 10^{-4,8} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[HO^-] \text{ de l'ordre de } 10^{-9,2} \text{ mol l}^{-1}$$

Les deux espèces précédentes sont donc d'un ordre de grandeur bien inférieur aux molarités initiales toutes deux égales à  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  en acide et en base introduites. On peut donc considérer que ces molarités se retrouvent à l'équilibre.

- b) La formule d'Henderson s'écrit :

$$\text{PH} = \text{PK}_A + \log \left( \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right)$$

Afin d'obtenir  $PH = PK_A$  il convient donc d'avoir :



Soit, en notant  $m_B$  la masse d'acétate de sodium à dissoudre :

$$\frac{m_B}{M(CH_3COONa)} = c_A V_A$$

$$m_B = c_A V_A M(CH_3COONa) = 0,1 \times 0,1 \times (59 + 23) \approx 0,82 \text{ g}$$

- 3) Une troisième voie consiste à préparer une solution d'acétate de sodium de concentration  $c_B = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  puis y verser un volume  $V_A$  d'une solution d'acide fort par exemple d'acide chlorhydrique ( $HCl$ )
- Calculer le pH de la solution d'acétate de sodium avant versement de l'acide.
  - Faire le bilan des espèces en présence et déterminer la constante de la réaction prépondérante, celle de l'ion acétate sur l'ion oxonium
  - En déduire  $V_A$  à l'aide d'un tableau d'avancement

### Corrigé :

- a) Calcul préliminaire du  $POH$  :

Le  $PK_B$  se déduit du  $PK_A$  par :

$$PK_B = 14 - PK_A = 14 - 4,8 = 9,2$$

D'où :

$$K_B = 10^{-9,2} \ll c_B$$

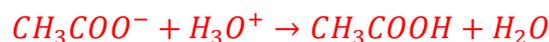
La formule d'approximation peut être employée :

$$POH = \frac{1}{2} (PK_B - \log c_B) = \frac{1}{2} (9,2 + 1) = 5,1$$

On en déduit le  $PH$  :

$$PH = 14 - POH = 14 - 5,1 = 8,9$$

- b) La réaction prépondérante est :



Sa constante de réaction est :

$$K = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} = \frac{K_B}{K_e} = \frac{1}{K_A} = 10^{4,8} \gg 1$$

La réaction est donc totale.

- c) En notant  $x$  l'avancement final de la réaction pour obtenir un nombre de mole d'acide égal au nombre de mol de base conjuguée, on a :

$$c_A V_A - x = 0$$

$$c_B V_B - x = x$$

D'où on déduit :

$$c_A V_A = \frac{c_B V_B}{2}$$

Soit :

$$V_A = \frac{c_B V_B}{2 c_A} = \frac{V_B}{2} = 50 \text{ mL}$$