

Contrôle Terminal de Chim3A
Durée : 2 h 00
Aucun document autorisé – calculatrice autorisée

Données :

$$pK_{a1}(H_3O^+/H_2O) = 0 ; pK_{a2}(H_2O/HO^-) = 14 ; pK_{a3}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : \frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$

$$pK_{s1}(PbCl_2) = 4,8 \text{ à } 25^\circ\text{C} ; \quad pK_{s2}(AgCl) = 9,8 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$M(Ag) = 107,9 \text{ g/mol} ; \quad M(Cl) = 35,5 \text{ g/mol} ; \quad M(Na) = 23,0 \text{ g/mol}$$

Toutes les manipulations sont réalisées à 25°C

A – Solution Tampon

A-1 On désire préparer une solution aqueuse d'acide éthanoïque de $\text{pH}=4,5$.

A-1-1 Quelle quantité, exprimée en mole d'acide éthanoïque pur n_A , doit on dissoudre dans un litre d'eau pour obtenir ce pH ?

A-1-2 Peut-on considérer cette solution comme une solution tampon ? Justifier votre réponse.

A-1-3 On ajoute à un litre de cette solution 50 mL d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0,1 mol/L. En effectuant un calcul très simple que vous justifierez, calculer le pH final de la solution. Que peut-on en conclure sur le pouvoir tampon de la solution d'acide éthanoïque préparée en **A-1-1** ?

A-2 On désire préparer 1 litre de solution tampon éthanoïque/éthanoate de $\text{pH}=4,5$ en mélangeant un volume V_A de solution d'acide éthanoïque de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol/L}$ et un volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration $C_B = 0,01 \text{ mol/L}$.

A-2-1 Quelles quantités respectives de chacune des deux solutions doit on mélanger pour obtenir cette valeur de pH ?

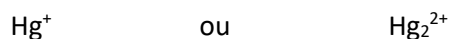
A-2-2 Déterminer les concentrations finales de toutes les espèces présentes en solution.

A-2-3 Calculer le pH final si, sur 1 litre de cette solution, on ajoute 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol/L.

A-2-4 Comparer cette valeur de pH à celle en question **A-1-3**. Conclusion.

B – Nitrate mercureux

L'ion mercureux possède le degré d'oxydation + I. Il peut s'écrire sous les deux formes suivantes :



Le nitrate mercureux peut s'écrire lui-même :



On désire savoir quelle écriture est correcte. On réalise pour ce faire une pile dite de concentrations schématisée par la chaîne électrochimique suivante :

$\text{Pt} / \text{Hg}_{(\text{liq})} / \text{nitrate mercureux } C_a = 0,01 \text{ mol/L} // \text{nitrate mercureux } C_b = 0,001 \text{ mol/L} / \text{Hg}_{(\text{liq})} / \text{Pt}$

B-1 Réaliser un schéma détaillé de cette pile.

B-2 Calculer les deux valeurs de la fem pour les deux écritures de l'ion mercureux (Hg^+ ou Hg_2^{2+}). Pour ce faire, dans les deux cas, écrire la réaction d'électrode entre l'ion mercureux et le mercure métallique Hg, écrire la loi de Nernst pour chaque demi-pile et en déduire quelle demi-pile constitue la cathode.

B-3 La valeur de la fem mesurée expérimentalement est de 0,0295 V (25°C). En déduire l'écriture correcte de l'ion mercureux.

C – Sels de chlorure

C-1 On s'intéresse à la solubilité du chlorure de plomb (PbCl_2) dans l'eau pure.

C-1-1 Écrire l'équilibre de solubilité-précipitation de PbCl_2 dans l'eau pure, et réaliser un tableau d'avancement faisant apparaître la solubilité s de PbCl_2 .

C-1-2 Exprimer la constante de solubilité K_{s1} en fonction de s , puis calculer s dans l'eau pure.

C-2 On ajoute du chlorure de plomb solide à une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0,1 mol/L.

C-2-1 Calculer la concentration à l'équilibre en ions Pb^{2+} dans cette solution (on appellera cette concentration s').

C-2-2 La valeur de s' vous paraît-elle cohérente avec la valeur de s calculée à la question **C-1-2** ? justifier votre réponse.

C-3 On mélange 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration 0,1 mol/L avec 100 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0,1 mol/L.

C-3-1 Se forme-t-il un précipité de AgCl ? Justifier votre réponse.

C-3-2 Dans le cas où un précipité se formerait, calculer alors la masse de solide formé.

C-4 On dissout progressivement du chlorure de sodium (NaCl) solide à 1 litre de solution aqueuse de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) à une concentration de 0,01 mol/L et de nitrate d'argent (AgNO_3) à une concentration de 0,01 mol/L également.

C-4-1 Quel précipité se forme en premier ? pour quelle masse de NaCl ajoutée ?

C-4-2 Pour quelle concentration en ions chlorures le second précipité commence-t-il à se former ?