Note : /20

Appréciation du correcteur (uniquement s'il s'agit d'un examen) :

stage août

partie 6 : réactions en solutions aqueuses (1)

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Exercice 1

1. Sol° So : H_3O^+ $(1{,}0\times10^{-2}\ mol.L^{-1})$

H_2O

pas de réac° avec $K°>1$

RP : $H_2O_{(\ell)} + H_3O^+_{(aq)} = H_3O^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$ $K°=1$

$\Rightarrow pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C°} = 2$

pKa

HO^- + H_2O 14

H_2O + H_3O^+ 0

2. Sol° So : H_3O^+ à $1{,}0\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$

HSO_4^- à $1{,}0\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$

H_2O

Pas de réac° avec $K°>1$

$\Rightarrow$ RP : $H_2O_{(\ell)} + H_3O^+_{(aq)} = H_2O_{(\ell)} + H_3O^+_{(aq)}$ $K°=1$

$\Rightarrow pH = 3$

pKa

HO^- + H_2O 14

SO_4^{2-} + HSO_4^- 1,9

H_2O + H_3O^+ 0

3. Sol° So : AcOH $(0{,}2\ mol.L^{-1})$

NH_3 $(0{,}1\ mol.L^{-1})$

H_2O

1 réac° avec $K°>1$ entre AcOH et NH_3

$K° = 10^{9,4} > 10^3$ → quantitatif

	NH_3	+ AcOH	⇌	NH_4^+	+ AcO^-
Etat ?	0	0,1		0,1	0,1

nouvel état initial : AcOH $(0{,}1\ mol.L^{-1})$ AcO^- $(0{,}1\ mol.L^{-1})$

NH_4^+ $(0{,}1\ mol.L^{-1})$ H_2O

pKa

HO^- + H_2O 14

NH_3 + NH_4^+ 9,2

CH_3COO^- + CH_3COOH 4,8

H_2O + H_3O^+ 0

N° .../...

→ pas de réac° avec $K° >> 1$

⇒ Sol° finale = nouvel état initial

⇒ $pH = pKa(AcOH/AcO^-) + \log\left(\frac{[AcO^-]}{[AcOH]}\right) = 4,8$

⇒ ds domaine de NH_4^+ ⇒ ok

Exercice 2

Pas de réaction préalable

→ $H_3O^+ + HO^- = H_2O$ $\quad K_1° = 10^{14}$

$H_3PO_4 + HO^- = H_2PO_4^- + H_2O$ $\quad K_2° = 10^{11,9}$

$H_2PO_4^- + HO^- = HPO_4^{2-} + H_2O$ $\quad K_3° = 10^{6,8}$

$HPO_4^{2-} + HO^- = PO_4^{3-} + H_2O$ $\quad K_4° = 10^{1,8}$

pKa		
HO^-	H_2O	14
PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	12,2
HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$	7,2
$H_2PO_4^-$	H_3PO_4	2,1
H_2O	H_3O^+	0

⇒ 2 sauts de pH pour 4 réac° car (1) et (2) simultanés ($\Delta_r < 10^4$) et $K_i° < 10^3$

⇒ Equiv 1 $\quad n_{H_3O^+} + n_{H_3PO_4} = n_{HO^-}$

$\Rightarrow (C_1 + C_2)V_0 = C V_{eq1}$

Equiv 2 $\quad \Rightarrow n_{H_2PO_4^-} = n_{HO^-}$

$C_2 V_0 = C(V_{eq2} - V_{eq1})$

⇒ $C_2 = 1,7 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} et $C_1 = 7,2 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}

⇒ HCl → 0,72 mol·L^{-1} $\quad H_3PO_4$ → 1,7 mol·L^{-1}

Exercice 3

1. $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

n_0	0	0	
$n_0 - \xi_{eq}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	

$K_S = \frac{\xi_{eq}^2}{V_c^2}$ ⇒ $\xi = 1,4 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}

$n_0 = \frac{1}{143} = 7,0 \times 10^{-6} < \xi_{eq}$ ⇒ tout le solide est dissous

2. $n_0 = \frac{0,01}{143} = 7,0 \times 10^{-5} > \xi_{eq}$ → tout n'est pas dissous

il reste $n_0 - \xi_{eq} = 5,6 \times 10^{-5}$ mol soit 7,15 mg

N° …/…

Exercice 4

1. $PbI_{2(s)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)}$

	0	0
	s	2s

$K_S = \frac{s \times (2s)^2}{c^{\circ 3}} = \frac{4s^3}{c^\circ}$

$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}\, c^\circ = 630 \times 10^{-6}\ mol.L^{-1}$ soit $290\ mg.L^{-1}$

2. $PbI_{2(s)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)}$

effet ion commun

	0	Co
	s	Co+2s

$K_S = \frac{s(Co+2s)^2}{c^{\circ 3}}$

$\Rightarrow s = 10 \times 10^{-6}\ mol.L^{-1}$ soit $4,61\ mg.L^{-1}$

3. $s = [I_{2(aq)}] + [I_3^-{}_{(aq)}] = [I_{2(aq)}]\left(1 - \frac{[I_3^-{}_{(aq)}]}{[I_{2(aq)}]}\right)$

or $K_S = \frac{[I_{2(aq)}]}{c^\circ}$ et $K^\circ = \frac{[I_3^-{}_{(aq)}]\, c^\circ}{[I_{2(aq)}][I^-_{(aq)}]}$

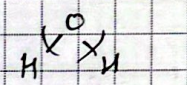
$\Rightarrow s = K_S\left(1 - K^\circ \frac{[I^-_{(aq)}]}{c^\circ}\right)$ $\Rightarrow$ s est fct croissante de $[I^-_{(aq)}]$

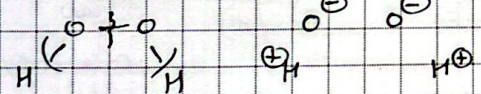
Exercice 5

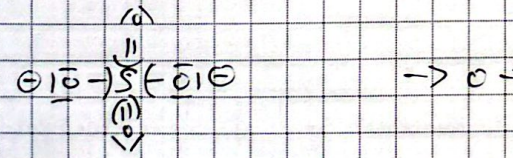
1. $0\,;\ 0\,;\ 0\,;\ 0\,;\ -I\,;\ +I\,;\ +II\,;\ +III\,;\ +IV$

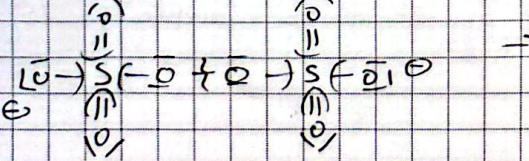
2. $O \to -II$ et $H \to +I$

$\Rightarrow +I\,;\ +I\,;\ +II\,;\ +IV\,;\ +V\,;\ +III\,;\ +VI$

3.  $\Rightarrow O \to -II$ $H \to +I$

 $\Rightarrow O \to -I$ $H \to +I$

 $\to O \to -II$ $S \to +VI$

 $\to O \to -I$ et $-II$ $S \to +VI$

N° .../...

Exercice 6

$Ag^+_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$ $\quad E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0{,}06 \log\left(\frac{[Ag^+]}{c^\circ}\right)$

$AgCl_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$ $\quad E_{AgCl/Ag} = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0{,}06 \log\left(\frac{c^\circ}{[Cl^-]}\right)$

Equilibre $\Rightarrow E_{Ag^+/Ag} = E_{AgCl/Ag}$

$\Rightarrow E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0{,}06 \log\left(\frac{[Ag^+]}{c^\circ}\right) = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0{,}06 \log\left(\frac{c^\circ}{[Cl^-]}\right)$

$\Rightarrow E^\circ_{AgCl/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0{,}06 \log\left(\frac{[Ag^+][Cl^-]}{c^{\circ 2}}\right)$

$= E^\circ_{Ag^+/Ag} - 0{,}06\ pK_s$

$E^\circ_{AgCl/Ag} < E^\circ_{Ag^+/Ag}$ $\Rightarrow$ la précipitation de Ag^+ avec Cl^- le stabilise

$\Rightarrow$ pouvoir oxydant de Ag^+ diminue

Exercice 7

1. A : Cu^{2+} B : $Cu(OH)_2$ C : Cu_2O D : $Cu_{(s)}$

2. $K_s = [Cu^{2+}][HO^-]^2 = [Cu^{2+}]\left(\frac{10^{-14}}{10^{-pH}}\right)^2 = 0{,}01 \times \frac{10^{-28}}{10^{-11{,}2}} = 1{,}5 \times 10^{-19}$

$\Rightarrow pK_s = 18{,}8$

$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}06}{2} \log\frac{[Cu^{2+}]}{c^\circ} \Rightarrow E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}28 - 0{,}03 \log(0{,}01)$

$= 0{,}34\ V$

3. $2Cu^{2+}_{(aq)} + H_2O + 2e^- = Cu_2O_{(s)} + 2H^+_{(aq)}$

$E_{Cu^{2+}/Cu_2O} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O} + \frac{0{,}06}{2} \log\frac{[Cu^{2+}]^2}{c^{\circ 2}[H^+]} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O} - 0{,}06 + 0{,}06\ pH$

$= cste + 0{,}06\ pH$

par continuité à $pH = 3$, $cste = 0{,}1\ V$

Exercice 8

1. Les bases conjuguées du groupe du bas sont ⊕ stabilisées par mésomérie

2. pas de formes mésomères $\Rightarrow$ plutôt ds la fourchette 15-18

ne rien écrire dans la partie barrée

N° …/…

Note : /20 Appréciation du correcteur (uniquement s'il s'agit d'un examen) :

Stage août

Partie 6 : réactions en solutions aqueuses (2)

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Exercice 9

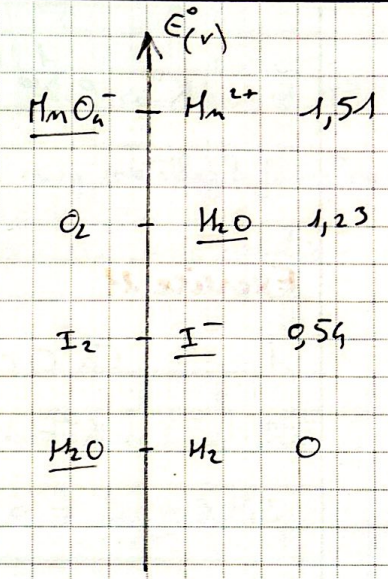
Domaines de MnO_4^- et I^- disjoints

⇒ réaction

$$10\,I^-_{(aq)} + 2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 16\,H^+_{(aq)} = 5\,I_{2(aq)} + 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 8\,H_2O_{(l)}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{10}{0,06}(E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{I_2/I^-})} = 10^{162}$$

⇒ passe du violet au orange.



Exercice 10

1. Cl : $[Ne]\,3s^2\,3p^7$ Cl^- : $[Ne]\,3s^2\,3p^8$

Cl_2 : n.o = 0 Cl^- : n.o. = $-I$ ClO^- : n.o. = $+I$

$HClO$: n.o. = $+I$

2. A : $HClO$ B : Cl_2 C : Cl^- D : ClO^-

* $HClO + H_2O = ClO^- + H_3O^+$. A la frontière entre les 2 domaines, $[HClO] = [ClO^-]$ ⇒ d'après la relation d'Henderson $pKa = pH = 7,5$

* $2\,HClO + 2\,H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2\,H_2O$

$$\Rightarrow E = E^\circ_{HClO/Cl_2} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[HClO]^2 \times [H^+]^2}{[Cl_2] \times C^{\circ 3}}\right)$$

$$= E^\circ_{HClO/Cl_2} + 0,03\log\left(\frac{[HClO]^2}{[Cl_2]\,C^\circ}\right) - 0,06\,pH$$

à la frontière, $[HClO] = [Cl_2]$ et $[HClO] + [Cl_2] = 10^{-1}\,mol.L^{-1}$

$$\Rightarrow E^\circ_{HClO/Cl_2} = E_{orig.} - 0,03\log\left(\frac{(0,5\times10^{-1})^2}{0,5\times10^{-1}\times1}\right) = 1,60\,V$$

N° .../...

* $Cl_{2(aq)} + 2e^- = 2\,Cl^-_{(aq)}$

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^\circ_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Cl_2]\,C^\circ}{[Cl^-]^2}\right)$$

A la frontière $[Cl_2] = [Cl^-]$ et $[Cl_2] + [Cl^-] = 10^{-1}$ mol.L^{-1}

$\Rightarrow E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = E_{mig} - 0,03 \log\left(\frac{0,5\times10^{-1}}{(0,5\times10^{-1})^2 \times 1}\right) = 1,38$ V

3. $Cl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = HClO_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$$K^\circ = e^{\frac{1}{0,06}\left(E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} - E^\circ_{HClO/Cl_2}\right)} = e^{\frac{1}{0,06}(1,38-1,60)} = 10^{-3,7}$$

Réaction pour obtenir l'eau de javel : $Cl_2 + 2\,NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$

Exercice 11

1. $CaC_2O_{4(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)}$

2 $K^\circ = Ks = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S^2$

3. $S_m = 5 \times M = 6,0\times10^{-5} \times 128 = 0,0076$ g.L^{-1}

$$S_m = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{S_m} = \frac{0,80}{0,0076} = 105 \text{ L}$$

$\Rightarrow$ méthode impossible $\Rightarrow$ lithotripsie.

Exercice 12

$$Ag_2SO_{4(s)} = 2\,Ag^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$[Ag^+]_0 = \frac{C_0}{2} = 0,5\times10^{-1}$ mol.L^{-1} (dilution par 2)

$[SO_4^{2-}]_0 = \frac{C_0}{2} = 0,5\times10^{-1}$ mol.L^{-1}

$$\Rightarrow Q_r = \frac{[Ag^+]^2 \times [SO_4^{2-}]}{C^{\circ 3}} = 1,25\times10^{-4} > Ks$$ donc évolution dans le sens indirect donc formation du précipité

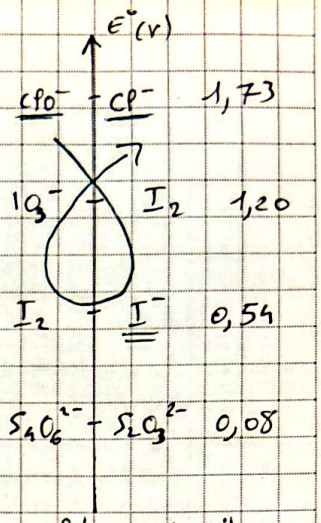
N° .../...

Exercice 13

1. $ClO^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ (1)

$2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$ (2)

$I_{2(aq)} + 6H_2O = 2IO_3^-{}_{(aq)} + 12H^+_{(aq)} + 10e^-$ (3)



car l'énoncé dit qu'il y a formation de IO_3^-

(4) = 6(1) + (2) + (3)

$6ClO^-_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 6Cl^-_{(aq)} + 2IO_3^-{}_{(aq)}$

$\Rightarrow 3ClO^-_{(aq)} + I^-_{(aq)} = 3Cl^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)}$

I^- en excès pour faire réagir tous les ClO^- pour avoir une relation entre n_{ClO^-} et $n_{IO_3^-}$

2. jaune apparaît $\Rightarrow$ formation de I_2 $\Rightarrow$ réac° entre I^- et IO_3^-

$\Rightarrow \frac{5(2)-(3)}{2} \Rightarrow 5I^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} = 3I_{2(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

3. $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$

4. $K^\circ = e^{\frac{2}{0,06}\left(E^\circ_{I_2/I^-} - E^\circ_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}\right)} = e^{\frac{2}{0,06}(0,54-0,08)} = 10^{15,3}$

5. $C_0 = \frac{n_{ClO^-}}{V} \times 100 = \frac{n_{IO_3^-}}{3V} \times 100 = \frac{n_{I_2}}{V} \times 100 = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2V} \times 100$

$= \frac{50 \times C_1 \times V_{eq}}{V_{init.}}$

N° .../...