

Session : 1

EPREUVE

Equilibres en solution (Chim3A)

Durée : 2 h 00

Aucun document autorisé – calculatrice autorisée

Données :

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

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

A – Solution Tampon

A-1 On désire préparer une solution d'acide acétique de pH=4,5.

A-1-1 Quelle quantité, exprimée en mole d'acide acétique 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 acétique préparée en **A-1-1** ?

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

A-2-1 Quelles quantités respectives de chacune des deux solutions doit on mélanger pour obtenir cette valeur de pH ? On prendra soin de justifier les approximations utilisées.

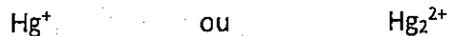
A-2-2 Déterminer les concentrations finales de toutes les espèces présentes en solution.

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, en réunissant deux demi-piles a et b de même type à 25°C :

Mercure métallique Hg / solution de nitrate mercureux

dont les concentrations en nitrate mercureux sont les suivantes (les solutions sont maintenues à pH acide) :

pour la demi-pile a : $C_a = 0,01 \text{ mol/L}$

pour la demi-pile b : $C_b = 0,001 \text{ mol/L}$

B-1 Faire un schéma de la pile (on rappelle que le mercure est liquide à 25°C et sous pression atmosphérique)

B-2 Première hypothèse : l'ion mercureux est Hg^+

B-2-1 Ecrire la réaction d'électrode entre l'ion mercureux et le mercure métallique Hg

B-2-2 Donner l'expression du potentiel de demi-pile $\text{Hg(l)} / \text{Hg}^+$. En déduire quelle demi-pile constitue la cathode.

B-2-3 En déduire l'expression de la fem de la pile constituée en associant les deux demi-piles a et b en fonction de C_a et C_b . Calculer la valeur de cette fem.

B-3 Deuxième hypothèse : l'ion mercureux est Hg_2^{2+}

B-3-1 Reprendre les questions précédentes (**B-2-1**, **B-2-2**, **B-2-3**), le nitrate mercureux étant maintenant $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

B-4 La valeur de la fem mesurée expérimentalement est de 0,0295 V (25°C). Comparer cette valeur à celles obtenues en B-2 et B-3 et en déduire l'écriture correcte de l'ion mercureux.