

EXAMEN DE RATTRAPAGE

EXERCICE 1 : (07 points)

On ajoute (sans dilution) 10^{-4} mole de FeCl_3 à 200ml de HNO_3 10^{-2}M . sachant que le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est $K_s=1,5 \cdot 10^{-37}$.

- Indiquer si l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se forme et calculer les concentrations des espèces en solution à l'équilibre.

On ajoute au mélange précédent de la potasse (KOH) 0,5M.

- Quel volume de KOH doit-on ajouter pour atteindre un $\text{pH}=7$?
- Quelle est alors (à $\text{pH}=7$) la concentration des espèces en solution et la masse d'hydroxyde ferrique éventuellement formé (on donne $M(\text{Fe})=55\text{g/mol}$).

EXERCICE 2 : (07 points)

On considère une pile constituée des éléments suivants :

- un compartiment (A) comporte une électrode de cuivre métallique plongeant dans une solution à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions cuivriques Cu^{2+} .
- Un compartiment(B) est formé par un fil de platine métallique plongeant dans une solution d'ions ferriques Fe^{3+} et d'ions ferreux Fe^{2+} ; les concentrations respectives sont : $0,2\text{mol.l}^{-1}$ pour Fe^{3+} et $0,1\text{mol.l}^{-1}$ pour Fe^{2+} . Les deux compartiments sont reliés par un pont salin. On donne les potentiels normaux des couples redox : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}=0,345\text{V}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0,770\text{V}$.

- 1- Donner l'expression du potentiel de chaque électrode.
- 2- Indiquer le signe des pôles de la pile formée ainsi que le sens de passage du courant.
- 3- Décrire la nature des réactions d'oxydation et réduction se produisant au niveau des électrodes et la réaction globale qui traduit le fonctionnement de la pile ainsi formée.
- 4- Déterminer la force électromotrice de la pile et calculer le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ à l'équilibre (on considère que la concentration de l'électrolyte du compartiment(A) ne varie pas).

EXERCICE 3 : (06 points)

A / L'acide nitrique est un acide fort. On dissout dans un litre de solution aqueuse 1,26 g d'une solution commerciale d'acide nitrique à 50% (% en masse). Soit S_1 la solution obtenue.

1. Calculer la concentration en acide nitrique de la solution S_1 .
2. Faites l'inventaire de toutes les espèces présentes dans S_1 et calculer leurs concentrations.
3. Donner la valeur du pH de la solution aqueuse S_1 .

B/ On dilue la solution S_1 précédente au dixième dans une fiole jaugée de 200,0 mL. On obtient la solution S_2 .

1. Quel volume de solution S_1 doit-on prélever ?
2. Quel est le pH de la solution S_2 ? (on donne $M(\text{N})=14\text{g/mol}$).

Corrigé de l'examen

Exercice N°01: (07 pts)

Fe(OH)₃ se forme à partir : $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1,5 \cdot 10^{-37}$$

Calcul de [Fe³⁺]:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n}{V} = \frac{10^{-4}}{200 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

calcul de [OH⁻]:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad ; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ M}$$

Ans: $P_i = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 5 \cdot 10^{-40}$ (0,5)

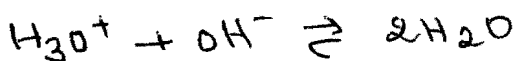
$P_i < K_s \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ ne précipite pas (0,5)

Concentrations des différentes espèces :

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Cl}^-] = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \textcircled{1}$$

l'addition de KOH va neutraliser HNO₃. (0,5)



$$n = c \cdot V = 10^{-2} \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad \textcircled{0,5}$$

Précipitation des ions ferriques selon la réaction:



$$3n_{\text{Fe}^{3+}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

il faut donc au total : $n_t = 2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ (1)

$$\text{soit } V = \frac{n}{c} = \frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$\boxed{V_{\text{KOH}} = 4,6 \text{ ml}} \quad \textcircled{1}$$

* à pH = 7 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

$$[\text{NO}_3^-] = 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{Cl}^-] = 15 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \textcircled{1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-16} \text{ M} \quad \textcircled{1}$$

Donc la précipitation des ions ferriques a été totale est que la quantité d'hydroxyde ferrique solide est égale au nbr de mole initiale présent en solution.

caid. 10^{-4} mole.

$$m(\text{Fe}(\text{OH})_3) = n \cdot M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,01068 \text{ g. } \textcircled{1}$$

$$m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 10,68 \text{ mg}$$

Exercice N° 02 (07pts)

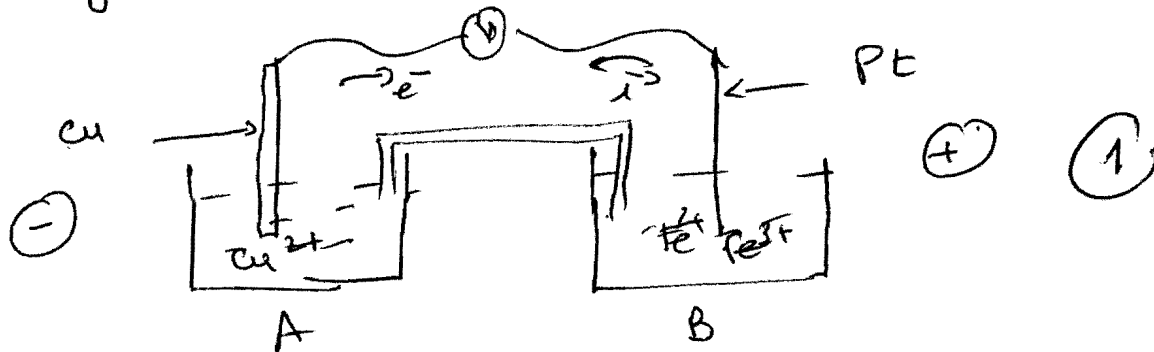
1) L'expression du potentiel de chaque électrode :

$$E_A = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,345 + \frac{0,06}{2} \log 0,5 = 0,336 \text{ V } \textcircled{1}$$

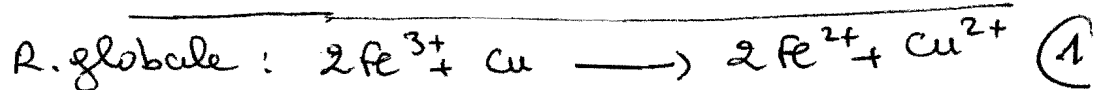
$$E_B = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,2}{0,1} = 0,788 \text{ V } \textcircled{1}$$

2) $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

Les signes et le sens du courant :



3/ Les Reactions : (A) Pôle (-) r. oxyd : $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\textcircled{0,5}$
 (B) Pôle (+) r. réd : $(\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}) \times 2$ $\textcircled{0,5}$



4/ Détermination de la f.e.m de la pile :

$$f.e.m = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,788 - 0,336 = 0,452 \text{ V. } \textcircled{1}$$

Calcul du rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ à l'équilibre :

à l'équilibre la pile ne débite plus et $E_A = E_B$.

$$E_A = E_B \Rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$\text{comme } [\text{Cu}^{2+}] = \text{cst} = 0,5 \Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,336 \text{ V.}$$

$$\text{d'où : } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,336.$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 5,8 \cdot 10^{-8}} \quad (1)$$

Exercice N°03 (06 pts)

A/ 1/ calcul de la concentration de l'acide nitrique de S₁

* calcul de m_{HNO₃} : 100 g de solution → 50 g HNO₃
 1,26 g → m_{HNO₃}

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{1,26 \cdot 50}{100} = 0,63 \text{ g.} \quad (0,5)$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,63}{63 \cdot 1} = 0,01 \text{ M} \quad (0,5)$$

2/ calcul des concentrations des espèces :

$$[\text{NO}_3^-] = 0,01 \text{ M}, [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M} \quad (0,5)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ M.} \quad (0,5)$$

3/ calcul du pH de la solution S₁ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,01) = 2. \quad (1)$$

B/ calcul de la concentration de S₂ :

$$C_{S_2} = \frac{C_{S_1}}{10} = 0,001 \text{ M} \quad (1)$$

1/ calcul de V_{S₁} : $C_{S_1} \cdot V_{S_1} = C_{S_2} \cdot V_{S_2}$

$$\Rightarrow V_{S_1} = \frac{C_{S_2} \cdot V_{S_2}}{C_{S_1}} = \frac{200 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 20 \text{ mL.} \quad (1)$$

2/ calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-3} = 3 \quad (1)$$