

Examen du 9 janvier 2007

2 heures

Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits

Préciser votre année et votre section sur votre copie.

Sujet recto-verso comprenant deux pages au total

Exercice I : Etude de piles

On dispose des données suivantes :

Couple	$\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Pb^{2+}/Pb	Fe^{2+}/Fe
E° (V)	1,70	0,77	-0,12	-0,44

1- On souhaite fabriquer une pile mettant en jeu les couples Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb . Faire un schéma de cette pile en précisant les polarités et le sens de circulation du courant (choisir le sens conduisant à une f.e.m. positive).

2- Ecrire la réaction chimique associée à cette pile.

On constitue la pile à partir de deux compartiments de même volume contenant des solutions de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

3- Donner l'expression littérale puis calculer la force électromotrice de cette pile lors de la fabrication. Quelle est sa valeur lorsque 10%, 90% et 99% de l'oxydant ont été réduits ?

4- Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction écrite à la question 2.

5- En déduire la concentration des cations Pb^{2+} et Fe^{2+} en solution quand la pile ne débite plus.

On souhaite maintenant étudier les autres couples redox de ces deux éléments chimiques.

6- Que se passe-t-il si on trempe l'électrode de Pb dans la solution de Pb^{4+} ? Et l'électrode de Fe dans la solution de Fe^{3+} ? Ecrire les équations correspondant à ces réactions.

7- Quelle électrode métallique utiliser pour fabriquer une pile à partir des couples $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ et des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$? Expliquer.

Exercice II : dosage d'une solution complexe

On dispose d'une solution S contenant un acide faible, NH_4^+ , et une base faible, NH_3 .

1- Comment nomme-t-on ce type de solution ? Quelles sont ses propriétés ?

2- On dose 10 mL de la solution S par HCl de concentration $C_A = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve un volume équivalent $V_{e1} = 5,0 \text{ mL}$. Quelle est l'espèce dosée ? Quelle est sa concentration ?

.../...

3- On dose 10 mL de la solution S par NaOH de concentration $C_B = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve un volume équivalent $V_{e2} = 7,0 \text{ mL}$. Quelle est l'espèce dosée ? Quelle est sa concentration ?

4- Donner la formule permettant de calculer le pH de la solution S et fait l'application numérique.

5- Dans le cas du dosage effectué à la question 3, faire le bilan des espèces présentes en solution pour $V = V_{e2}/2$. Calculer le pH de la solution en ce point en précisant la formule appliquée.

6- Quelle solution (HCl ou NaOH) faut-il ajouter à la solution S pour que le pH de la solution soit égal au pK_a du couple acido-basique $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$? En considérant que les concentrations de ces solutions sont les mêmes qu'aux questions 2 et 3, quelle volume doit-on en ajouter ?

Données : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Exercice III : Etude des sulfures

On dispose d'une solution contenant des ions cobalt Co^{2+} et des ions Mn^{2+} . On ajoute sans dilution à cette solution des ions S^{2-} à une concentration fixée par un dispositif décrit à la question B. Le but de cet exercice est de comprendre comment cette méthode peut être utilisée pour séparer ces deux ions métalliques.

A. Séparation des ions Co^{2+} et Mn^{2+} d'un mélange par précipitation de sulfures

On considère le cas où les ions Co^{2+} et Mn^{2+} sont présents tous deux à la concentration de $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'ajout progressif de S^{2-} se fait sans dilution.

On donne les K_S suivants : $K_S(\text{MnS}) = 3 \cdot 10^{-10}$ et $K_S(\text{CoS}) = 4 \cdot 10^{-21}$.

1- Ecrire la réaction de précipitation du sulfure de cobalt CoS . Quelle est l'expression littérale de la constante de cet équilibre ? Quelle est sa valeur ?

2- Que vaut la concentration en ions sulfures S^{2-} libres lors de l'apparition du précipité de MnS ? et de CoS ? Quel est l'ion que l'on pourra faire précipiter alors que l'autre reste en solution ?

B. Contrôle du pH et précipitation

H_2S est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont : $pK_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$ et $pK_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,5$.

1- Ecrire les réactions de déprotonation successives de H_2S par l'eau. Préciser l'expression littérale des deux constantes d'acidité.

2- Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces impliquées dans ces couples acide-base. Quelle est l'espèce prédominante à $\text{pH} = 5$?

3- Soit C la concentration totale des trois espèces acido-basiques soufrées. En utilisant l'expression de la conservation de la matière, relier cette concentration aux concentrations de H_2S , HS^- et S^{2-} . A l'aide des résultats de la question A-1, simplifier cette expression pour le cas $\text{pH} = 5$.

4- En déduire une expression littérale de la concentration molaire en ions sulfure S^{2-} en fonction de la concentration molaire en ions H_3O^+ , de K_{a1} , K_{a2} , et C quand le pH est égal à 5,0.

5- En déduire le(s) précipité(s) présent(s) dans la solution de la question A à $\text{pH} = 5$ et pour une valeur de C égale à $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.