

Examen du 16 Juin 2005

2 heures

Calculatrice type « collège » autorisée - Documents interdits

Rédiger les parties A et B sur des copies séparées.

A) Oxydo réduction et solubilité

I. On étudie la pile à 298K constituée par :

- Une lame de plomb plongeant dans une solution d'un sel de plomb Pb^{2+} de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (compartiment de gauche).
- Une lame d'étain plongeant dans une solution d'un sel d'étain Sn^{2+} de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (compartiment de droite).

1. Ecrire les demi-réactions électroniques (d'oxydo-réduction) à chaque électrode.

2. Calculer le potentiel de chaque électrode, noté respectivement E_{Pb} et E_{Sn} .

3. Calculer la fem de la pile.

4. La pile débite.

- a. Faire le schéma de cette pile en précisant la nature et la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et de circulation du courant.
- b. Ecrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.
- c. Préciser qualitativement (sans calcul) comment varient au cours du temps :
 - les concentrations de Pb^{2+} et de Sn^{2+} .
 - la force électromotrice de la pile.
- d. Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction écrite en (4 a).
- e. En déduire l'avancement de la réaction à l'équilibre sachant que le volume de la solution dans chaque compartiment est égal à 0,5 L.
- f. Calculer à l'équilibre :
 - les concentrations de Pb^{2+} et de Sn^{2+} .
 - les variations de masse Δm de l'électrode de plomb et $\Delta m'$ de l'électrode d'étain ($M(Pb) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Sn) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$).

II. On remplace la solution d'ions Pb^{2+} du compartiment de gauche par une solution saturée de $Pb(OH)_2$.

1. Donner l'équation de réaction associée à la constante de solubilité (K_s) de l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ et donner l'expression de la solubilité de $Pb(OH)_2$ dans l'eau pure.
2. Dans ce cas, le potentiel E_{Pb} est égal à -0,28 V ; en déduire la valeur du produit de solubilité K_s de $Pb(OH)_2$.
3. A partir d'une solution saturée de $Pb(OH)_2$, on réalise les expériences suivantes :
 - a. On ajoute du solide $Pb(OH)_2$
 - b. On ajoute NaOH sans changer notablement le volume totalPréciser dans chaque cas ce qui se passe.

Données : $E^\circ (Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$

$E^\circ (Sn^{2+}/Sn) = -0,14 \text{ V}$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

.../...

B) pHmétrie

On s'intéresse à l'acide chloroéthanique noté AH. Le pK_A du couple AH/A^- est de 3,8.

1. On considère une solution d'acide AH de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a. Donner la formule littérale simplifiée permettant d'évaluer le pH de cette solution, puis le calculer.
 - b. Quelle est l'approximation qui n'est pas vérifiée ?
 - c. Retrouver l'expression du 2nd degré permettant de calculer le pH en précisant les différentes relations utilisées. Le calcul du pH n'est pas demandé.
2. On considère la solution de chloroéthanoate de sodium ANa de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a. Donner la formule littérale simplifiée permettant d'évaluer le pH de cette solution, puis le calculer.
 - b. Les approximations sont-elles vérifiées ? Justifier.
3. On considère une solution S de $pH = 4$ contenant les espèces AH et A^- de telle façon que la concentration totale $[AH] + [A^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a. Calculer la concentration des deux formes acido-basiques présentes dans la solution S.
 - b. Quel volume d'une solution de soude 1 mol.L^{-1} faut-il ajouter à 1L de solution S pour obtenir un pH final égal à 4,8 ?
 - c. Quel volume d'une solution de soude 1 mol.L^{-1} faut-il ajouter à 1L de solution S pour obtenir un pH final égal à 10 ?