

Examen du 23 juin 2006

2 heures

Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits
Préciser votre année et votre section sur votre copie.

Exercice I: oxydo-réduction

On réalise une pile avec deux compartiments reliés par un pont salin. Le compartiment de droite (D) contient une solution d'ions nickel Ni^{2+} dans laquelle trempe une électrode de Nickel alors que dans celui de gauche (G) on place une solution d'ions cadmium Cd^{2+} et qu'on y plonge une électrode de Cadmium métallique.

Les potentiels standard des deux couples sont

$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$$

1. Donner le diagramme symbolisant la pile ainsi formée.
2. Ecrire la demi-réaction électronique associée à chaque électrode ainsi que la réaction associée à cette pile.
3. Donner l'expression littérale de la force électromotrice de cette pile.
4. Quelle est la valeur numérique de la force électromotrice à l'équilibre ? Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.
5. On réalise plusieurs piles avec les concentrations suivantes :
Cas 1 : $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
Cas 2 : $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
Cas 3 : $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Préciser, pour chacun des cas, le pôle positif et le pôle négatif réels.

6. Représenter schématiquement la pile correspondant au cas 1 en précisant le sens de circulation du courant et des électrons ainsi que la polarité des électrodes.

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

.../...

Exercice II : solubilité

On dispose de 10 g de sulfate de magnésium MgSO_4 .

1. Ecrire l'équation de dissolution de ce sel.
2. Donner l'expression littérale de la constante associée à cet équilibre, aussi appelée produit de solubilité.
3. Le pK_s de MgSO_4 est de 2,4. En déduire la solubilité du sulfate de magnésium dans l'eau pure.
4. Si on plaçait ces 10 g de sulfate de magnésium dans 1 litre d'eau pure, quel serait le pourcentage de solide dissous durant cette manipulation ?
5. Afin de diminuer la solubilité du solide, on place ces 10 g dans 1 litre de solution de concentration C en SO_4^{2-} . On choisit C pour que seulement 1 % en masse du solide soit dissous. Calculer C .

Données : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice III : pHmétrie

Nous allons étudier une solution d'un litre de sulfure de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions sulfures S^{2-} interviennent comme une dibase associée au diacide H_2S . On donne les pK_A suivants : $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = \text{pK}_{A1} = 7$ et $\text{pK}_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = \text{pK}_{A2} = 13$.

1. Ecrire les deux équations de protonation successives de S^{2-} par H_2O . Donner l'expression des constantes de ces équilibres (que l'on notera K_{B1} et K_{B2}) ainsi que les relations les reliant respectivement à pK_{A1} et pK_{A2} .
2. En supposant que S^{2-} se comporte comme une monobase faible, quelle est la formule permettant le calcul du pH de cette solution ? Effectuer l'application numérique pour les valeurs fournies ci-dessous.
3. Le pH mesuré de la solution est de 12,0. Pourquoi ce résultat est-il différent de celui obtenu à la question précédente ?
4. Le coefficient de protonation est défini comme la fraction de S^{2-} protonée sous forme HS^- à l'équilibre. Le calculer.

On ajoute de l'acide chlorhydrique HCl jusqu'à obtenir une solution de $\text{pH} = 5,8$ (on néglige les variations de volume).

5. En utilisant au choix un diagramme de prédominance des espèces ou l'expression des constantes, montrer que $[\text{S}^{2-}]$ peut être négligée devant les concentrations de HS^- et H_2S et préciser quelle est alors l'espèce prédominante en solution.
6. Donner la liste de **toutes** les espèces présentes dans la solution de la question 4. Calculer la concentration des espèces acido-basiques.
7. Calculer le nombre de moles de HCl qui ont été ajoutées pour atteindre ce pH de 5,8.