

**Examen du 31 mai 2007**

**2 heures**

*Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits*

*Préciser votre parcours sur votre copie.*

**Exercice I: oxydo-réduction**

1. On plonge une électrode de platine dans une solution S contenant du sulfate de fer (II)  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et de chlorure de fer (III)  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  : on constitue ainsi la demi-pile n°1. Cette solution S est suffisamment acide pour qu'aucun précipité constitué de  $\text{Fe(OH)}_2$  ou de  $\text{Fe(OH)}_3$  n'apparaisse.

a) - Écrire la demi-équation électronique du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans la demi-pile n°1.

b) - Donner l'expression du potentiel de l'électrode de platine et calculer sa valeur.

2. On plonge une électrode de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et du chlorure de chrome (III)  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ; on constitue ainsi la demi-pile n°2. Le pH de la solution est fixé à 1,0.

a) - Écrire la demi-équation électronique du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans la demi-pile n°2.

b) - Donner l'expression du potentiel de l'électrode de platine et calculer sa valeur.

3. On constitue une pile en reliant la demi-pile n°1 (compartiment de gauche) à la demi-pile n°2 (compartiment de droite).

a) - Faire un schéma annoté de la pile : indiquer les polarités de la pile, en justifiant la réponse et en précisant le sens de circulation des électrons et du courant.

b) - Calculer la force électromotrice de cette pile.

4. Etude de l'évolution du système

a) - Ecrire l'équation de la réaction de la transformation qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite.

b) - Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standard ; la calculer numériquement.

c) - Exprimer et calculer le quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$ . En déduire le sens d'évolution du système.

d) - Indiquer la valeur du quotient de réaction et de la force électromotrice lorsque la pile s'arrêtera de fonctionner.

Données à 25 °C :

Potentiels redox standard :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  : 1,33 V ;  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  : 0,77 V

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

## **Exercice II : précipitation**

A un litre d'une solution S contenant  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mol de sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4$  et  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mol de chlorure de fer (III)  $\text{FeCl}_3$ , on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'hydroxyde de sodium NaOH.

1. Calculer la valeur du pH pour lequel le précipité d'hydroxyde de fer (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  commence juste à apparaître.
2. Calculer la valeur du pH pour lequel le précipité d'hydroxyde de fer (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  commence juste à apparaître.
3. En considérant que seules ces espèces peuvent se former, sachant que le pH de la solution S est initialement égal à 0, quelle est la nature du précipité qui apparaît en premier lorsqu'on ajoute la soude ?
4. Calculer le pH pour lequel 99,9% de l'un des ces deux ions a précipité alors que l'autre est encore en solution.

Données à 25 °C :

$$K_s (\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-14} ; K_s (\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-37} ; K_e = 10^{-14} .$$

## **Exercice III : pHmétrie**

On dispose de quatre solutions aqueuses, toutes quatre à  $2,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> : une solution de HBrO (solution S<sub>1</sub>), une solution de NaBrO (solution S<sub>2</sub>), une solution de HCl (solution S<sub>3</sub>) et une solution de NaOH (solution S<sub>4</sub>).

1. En admettant les approximations usuelles vérifiées, calculer le pH de chacune de ces solutions.
2. On mélange deux à deux des volumes égaux des quatre solutions précédentes :
  - a) S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> : on obtient la solution A
  - b) S<sub>1</sub> et S<sub>3</sub> : on obtient la solution B
  - c) S<sub>1</sub> et S<sub>4</sub> : on obtient la solution C
  - d) S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub> : on obtient la solution D
  - e) S<sub>2</sub> et S<sub>4</sub> : on obtient la solution E
  - f) S<sub>3</sub> et S<sub>4</sub> : on obtient la solution F

Pour chacune de ces solutions :

a) Dire si le mélange entraîne une réaction chimique quantitative. Si oui, la représenter par une équation bilan et calculer la constante d'équilibre associée à la réaction.

b) Calculer le pH de la solution obtenue (on supposera les approximations usuelles vérifiées et on prendra soin de tenir compte de la dilution).

Données à 25 °C :

$$pK_a (\text{HBrO}/\text{BrO}^-) = 8,7 ; pK_e = 14.$$