

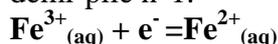
Corrigé de l'examen du 31 mai 2007
2 heures

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 Fe(OH)_2 ou de 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.



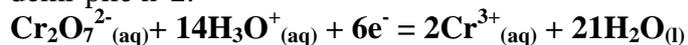
b) - Donner l'expression du potentiel de l'électrode de platine et calculer sa valeur.

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = 0,77 + 0,06 \log(0,02/0,1) = 0,73 \text{ V.}$$

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.

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}\right)$$

$$E_2 = 1,33 + 0,06/6 \log\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}\right)$$

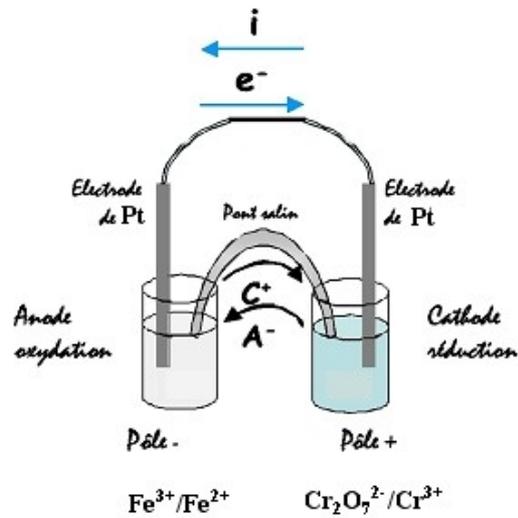
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$E_2 = 1,33 + 0,01 \log(10^{-3} \times 10^{-14} / 10^{-2}) = 1,18 \text{ V.}$$

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.

$E_2 > E_1$, la demi pile n°2 constitue le pôle positif de la pile

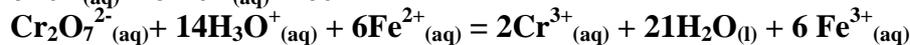
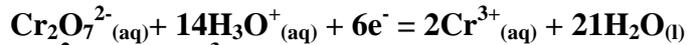


b) - Calculer la force électromotrice de cette pile.

fem de la pile : $E = E_+ - E_- = E_2 - E_1 = 1,18 - 0,73 = 0,45 \text{ V}$.

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.

$$E^\circ_2 - E^\circ_1 = \frac{RT}{nF} \ln K = 1,33 - 0,77 = 0,06 / 6 \times \log K$$

$$0,56 = 0,01 \log K ; \log K = 56 ; K = 10^{56}.$$

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

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i^6 [\text{Cr}^{3+}]_i^2}{([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_i [\text{H}^+]_i^{14} [\text{Fe}^{2+}]_i^6)}$$

$$Q_{r,i} = 0,02^6 \times 0,01 / (10^{-3} \times 10^{-14} \times 10^{-6}) = 6,4 \cdot 10^{10}$$

$Q_{r,i} < K$ donc évolution dans le sens direct.

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

Valeur du quotient de réaction lorsque la pile s'arrêtera de fonctionner : $Q_r = K$

Valeur de la force électromotrice : fem = 0

Données à 25 °C :

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

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

/...

Exercice II : précipitation

A un litre d'une solution S contenant $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol de sulfate de fer (II) FeSO_4 et $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure de fer (III) 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.



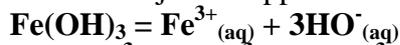
$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{HO}^{-}]^2 \text{ avec } [\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L et } K_s (\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-14}$$

$$\text{d'où } [\text{HO}^{-}]^2 = K_s / [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-13}$$

$$[\text{HO}^{-}] = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L ; } [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-14} / 3,2 \cdot 10^{-7} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{soit pH} = -\log(3,2 \cdot 10^{-8}) = 7,5.$$

2. Calculer la valeur du pH pour lequel le précipité d'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ commence juste à apparaître.



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{HO}^{-}]^3 \text{ avec } [\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L et } K_s (\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-37}$$

$$\text{d'où } [\text{HO}^{-}]^3 = K_s / [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-37} / 2,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{HO}^{-}] = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L ; } [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-14} / 1,7 \cdot 10^{-12} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{soit pH} = -\log(5,8 \cdot 10^{-3}) = 2,2.$$

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 ?

Le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apparaît en premier dès pH= 2,2 tandis que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ commence à apparaître dès que le pH atteint la valeur 7,5.

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.

$$\text{99,9\% des ions } \text{Fe}^{3+} \text{ ont précipité : } [\text{Fe}^{3+}] = (0,1/100) \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Le K_s de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est vérifié d'où

$$[\text{HO}^{-}]^3 = K_s / [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-37} / 2,0 \cdot 10^{-5} = 5,0 \cdot 10^{-33} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HO}^{-}] = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L ; } [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-14} / 1,7 \cdot 10^{-11} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{soit pH} = -\log(5,8 \cdot 10^{-4}) = 3,2.$$

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 : une solution de HBrO (solution S_1), une solution de NaBrO (solution S_2), une solution de HCl (solution S_3) et une solution de NaOH (solution S_4).

1. En admettant les approximations usuelles vérifiées, calculer le pH de chacune de ces solutions.

Solution S_1 : solution d'acide faible.

$$\text{pH} = 0,5\text{pKa} - 0,5\log[\text{HBrO}]_0 = 0,5 \cdot (8,7 + 0,7) = 4,7$$

Solution S₂ : solution de base faible.

$$\text{pH} = 7 + 0.5\text{pK}_a + 0.5\log[\text{BrO}^-]_0 = 7 + 0.5*(8,7-0,7) = 11,0$$

Solution S₃ : solution d'acide fort

$$\text{pH} = -\log[\text{HCl}]_0 = -\log 0,2 = 0,7$$

Solution S₄ : solution de base forte

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{NaOH}]_0 = 14 + \log 0,2 = 14 - 0,7 = 13,3$$

2. On mélange deux à deux des volumes égaux des quatre solutions précédentes :

- a) S₁ et S₂ : on obtient la solution A
- b) S₁ et S₃ : on obtient la solution B
- c) S₁ et S₄ : on obtient la solution C
- d) S₂ et S₃ : on obtient la solution D
- e) S₂ et S₄ : on obtient la solution E
- f) S₃ et S₄ : 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 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).

S₁ et S₂

Pas de réaction notable : on obtient une solution tampon composée de HBrO et BrO⁻ en quantité identique

$$\text{pH} = \text{pK}_a (\text{HBrO}/\text{BrO}^-) = 8,7$$

S₁ et S₃

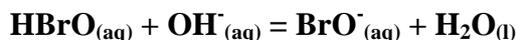
Pas de réaction notable (recul de la dissociation de l'acide faible)

On obtient un mélange acide faible – acide fort. Le pH est imposé par l'acide fort dont la concentration est égale 10⁻¹ mol/L (dilution au demi des solutions initiales)

$$\text{pH} = -\log[\text{HCl}]_0 = -\log 0,1 = 1,0$$

S₁ et S₄

Réaction acide faible – base forte



$$K = 10^{-8,7}/10^{-14} = 10^{5,3} > 10^4 \text{ réaction quantitative}$$

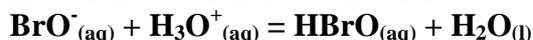
Les quantités de HBrO et de NaOH mis en présence sont identiques : après réaction, on obtient une solution de BrO⁻ de concentration égale à 10⁻¹ mol/L (dilution au demi des solutions initiales)

pH d'une solution de base faible :

$$\text{pH} = 7 + 0.5\text{pK}_a + 0.5\log[\text{BrO}^-]_0 = 7 + 0.5*(8,7-1) = 10,85$$

S₂ et S₃

Réaction base faible – acide fort



$$K = 1/10^{-8,7} = 10^{8,7} > 10^4 \text{ réaction quantitative}$$

Les quantités de NaBrO et de HCl mis en présence sont identiques : après réaction, on obtient une solution de HBrO de concentration égale à 10^{-1} mol/L (dilution au demi des solutions initiales)

pH d'une solution d'acide faible :

$$\text{pH} = 0.5\text{pK}_a - 0.5\log[\text{HBrO}]_0 = 0.5*(8,7+1) = 4,85$$

S₂ et S₄

Pas de réaction notable (recul de la protonation de la base faible)

On obtient un mélange base faible – base forte. Le pH est imposé par la base forte dont la concentration est égale 10^{-1} mol/L (dilution au demi des solutions initiales)

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{NaOH}]_0 = 14 + \log 0,1 = 14 - 1 = 13$$

S₃ et S₄

Réaction acide fort – base forte



$$K = 1/10^{-14} = 10^{14} > 10^4 \text{ réaction quantitative}$$

Les quantités de NaOH et de HCl mis en présence sont identiques : après réaction, on obtient une solution de NaCl de concentration égale à 10^{-1} mol/L (dilution au demi des solutions initiales)

$$\text{pH} = 7,0$$

Données à 25 °C :

$$\text{pK}_a (\text{HBrO}/\text{BrO}^-) = 8,7 ; \text{pK}_e = 14.$$