

Examen final de Chimie 3

2015-2016

Durée: 02 heures

Exercice 01 :Oxydo-réduction et Solubilité (12pts)

On réalise une pile électrochimique afin de déterminer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 . On réalise pour cela deux demi-piles :

- **Première demi-pile** (Born +): On plonge une électrode d'Argent dans une solution S, cette solution est préparée en dissolvant 20,4 g de nitrate d'argent ($AgNO_3$) dans l'eau pure, le volume de la solution S est de 150 mL.
- **Deuxième demi-pile** (Born -): On plonge une électrode d'Argent dans une solution saturée de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) en présence d'un excès de sulfate de sodium Na_2SO_4 .
- Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin.
 1. Exprimer et calculer le potentiel de la première demi-pile.
 2. La force électromotrice de la pile est égale à 0.12 V.
 - a. Calculer le potentiel de la deuxième demi-pile et en déduire la concentration molaire des ions Ag^+ .
 - b. Faire un schéma détaillé de la pile.
 3. La concentration en ions SO_4^{2-} dans la deuxième demi-pile vaut 0.25 mol.L^{-1} . Calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 .
 4. Calculer la solubilité de Ag_2SO_4 dans l'eau pure.

Données :

$$M_{(Ag)} = 108 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{(N)} = 14 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{(O)} = 16 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{(S)} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0.80 \text{ V}$$

Exercice 02 : Complexations compétitives de l'ion mercure (II) (08pts)

L'ion mercure (II) donne, avec les ions thiocyanate SCN^- , un complexe tétracoordiné de constante de formation globale $\beta_4 = 10^{21,7}$ et, avec les ions cyanure CN^- , un complexe également tétracoordiné de constante de formation globale $\beta'_4 = 10^{42,5}$.

1. Écrire les équations de formation globale de ces deux complexes.
2. Nommer selon l'IUPAC les deux complexes formés.
3. On mélange 50 mL de solution de nitrate de mercure (II) $Hg(NO_3)_2$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL de solution de thiocyanate de potassium KSCN à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Déterminer la composition du mélange obtenu.
4. À la solution obtenue au 3), on ajoute un volume de 100 mL de solution de cyanure de potassium KCN de concentration $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit ; déterminer sa constante ;
 - b. En déduire la composition de la solution finale.

Test : ÉTUDE D'UNE PILE

Dans cet exercice, les valeurs numériques calculées seront données avec 3 chiffres significatifs

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes : $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) // \text{ClO}_3^-(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Pt}$

1. a. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ en **milieu acide**.
 b. Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution contenant $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- , $0,180 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cl^- , et de $\text{pH} = 1$.

2. a. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$.
 b. Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb de concentration $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Calculer la force électromotrice de la pile au début de son fonctionnement

4. On réalise une pile avec les deux demi-piles précédentes :
 Faire un schéma de cette pile.
 Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.
 Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?
 Préciser les pôles positif et négatif de la pile, justifier la réponse.
 Préciser le sens du courant, le sens de circulation des électrons.

5. Au bout de 30 min, il a disparu $0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- .
 Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (100mL) reste constant.
 La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en large excès et donc que leur concentration ne varie pas ($\text{pH}=1$).
 a. A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des ions présents.
 b. Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment là.

6. Expliquer à quel moment une pile arrête de fonctionner ; on dit alors que la pile est usée.

Données : $E^0 (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = 1,450 \text{ V}$, $E^0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$.

Corrigé examen final chimie 03 2015-2016

Exercice 01 Oxydo-réduction et Solubilité : (12 pts)

1- Potentiel de la première demi-pile:

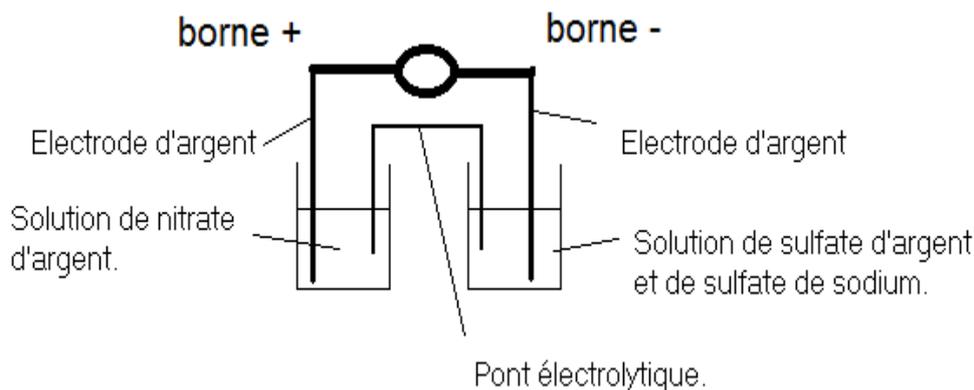
- $E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.06/1 \text{ Log } [Ag^+]$ **01**
- $M_{AgNO_3} = 170 \text{ g.mol}^{-1}$. $n_{AgNO_3} = m/M = 20.4/170 = 0.12 \text{ mol}$. **0.5 + 0.5**
- $[Ag^+] = n/v = 0.12/0.15 = 0.8 \text{ mol.L}^{-1}$. **0.5**
- $E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.06/1 \text{ Log } [Ag^+] = 0.79 \text{ V}$. **0.5**

2- le potentiel de la deuxième demi-pile :

Selon les données la force électromotrice de la pile est égale à 0.12 V

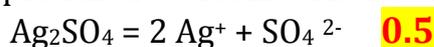
$\Delta E_{pile} = E_+ - E_- = 0.12 \text{ V}$ **0.5**

- $E_- = E_+ - \Delta E_{pile} = 0.79 - 0.12 = 0.67 \text{ V}$. **0.5**
- $E_- = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.06/1 \text{ Log } [Ag^+]$ (Solution du deuxième becher) **0.5**
- $\text{Log } [Ag^+] = (E_- - E^0_{Ag^+/Ag}) / 0.06 = -2.16$
- $[Ag^+] = 10^{-2.16} = 6.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. **0.5**
- Schéma d'une pile :



03

3- Le produit de solubilité Ks du sulfate d'argent Ag_2SO_4



$Ks = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}]$ **0.5**

$Ks = 1.1 \cdot 10^{-5}$. **0.5**

4- La solubilité s :

D'après l'équation bilan ci-dessus, si $s = [SO_4^{2-}]$ **0.5** alors $[Ag^+] = 2s$ **0.5**

$Ks = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$ **0.5** ; $s = (Ks/4)^{1/3}$ **0.5**

$s = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **0.5**

Exercice 02 : Complexations compétitives de l'ion mercure (II) (08 pts)

1)
 $\text{Hg}^{2+} + 4 \text{SCN}^- = [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ **0.5** $\beta_4 = 10^{21,7} \gg 1$; Réaction totale dans le sens direct
 Dans le sens de formation du complexe

$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ **0.5** $\beta'_4 = 10^{42,5} \gg 1$; Réaction totale dans le sens direct
 Dans le sens de formation du complexe

2) Nommer:
 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ion tétrathiocyanato mercurate **0.5**
 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ion tétracyano mercurate II **0.5**

3) $\text{Hg}^{2+} + 4 \text{SCN}^- = [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ **0.5**
 c. apportées $5 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^{-2}$ -
 c. équilibre $5 \cdot 10^{-3} - x$ $2,5 \cdot 10^{-2} - 4x$ x
 ($\approx \varepsilon$) donc $x = 5 \cdot 10^{-3}$

$[\text{SCN}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; **0.5**

$[[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; **0.5**

Et $\beta_4 = [[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}] / [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^4$ **0.5** , $[\text{Hg}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **0.5**

3) a) $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} + 4 \text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 4 \text{SCN}^-$ **0.5**

$K = ([\text{SCN}^-]^4 \cdot [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) / ([\text{CN}^-]^4 \cdot [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}) * ([\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}])$ **0.5**

$K = \beta'_4 / \beta_4$ **0.5**

$K = 6,3 \cdot 10^{20}$ **0.5** : quantitative (Réaction totale dans le sens direct. Dans le sens de formation du complexe $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$)

b) le volume totale de la solution est de 200mL, les concentrations seront calculées en divisant par le volume totale.

$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} + 4 \text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 4 \text{SCN}^-$ **0.5**

c. apportées $2,5 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^{-2}$ - $2,5 \cdot 10^{-3}$
 (mol . L⁻¹)
 c. équilibre $2,5 \cdot 10^{-3} - x$ $2,5 \cdot 10^{-2} - 4x$ x $2,5 \cdot 10^{-3} + 4x$

ε $1,5 \cdot 10^{-2}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ $1,25 \cdot 10^{-2}$

d'où $[[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; **0.25**

$[\text{SCN}^-] = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; **0.25**

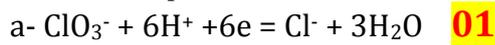
$[\text{CN}^-] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; **0.25**

$[[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}] = \varepsilon = 1,9 \cdot 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **0.25**

$[[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}]$ est calculée à partir de la relation $K = ([\text{SCN}^-]^4 \cdot [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) / ([\text{CN}^-]^4 \cdot [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-})$

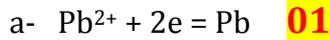
Corrigé du Test : Etude d'une Pile

1- Première demi-pile.



b- On a $E_1 = E^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{6} \text{Log} \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} = 1.39\text{V}$ **01**

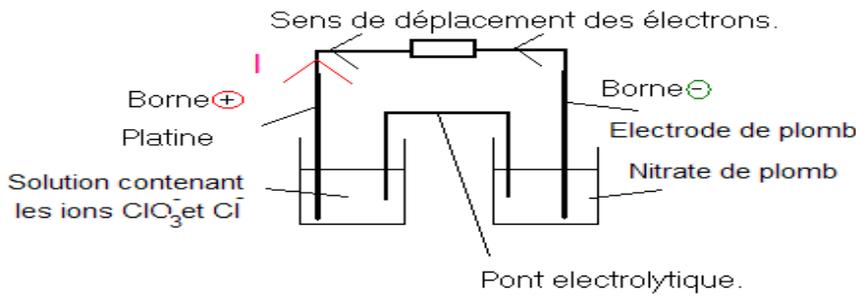
2- Deuxième demi-pile :



b- $E_2 = E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.06}{2} \text{Log} [\text{Pb}^{2+}] = -0.135\text{V}$ **01**

3- on a $E_{\text{pile}} = E^+ - E^- = E_1 - E_2 = 1.53\text{V}$ **01**

4- Schéma :



01

A la borne négative, on fournit des électrons : (1) $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$ Il s'agit d'une oxydation. **0,5**

A la borne positive, on consomme des électrons : (2) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ Il s'agit d'une réduction. **0,5**

Equation de fonctionnement : $3 \times (1) + (2)$



5- Tableau d'avancement 0,5: Dans 100 mL Il a disparu 0.015 mol de ClO_3^- donc $x=0.015$ mol

$3\text{Pb} +$	$\text{ClO}_3^- +$	$6\text{H}^+ =$	$3\text{Pb}^{2+} +$	$+ \text{Cl}^- +$	$3\text{H}_2\text{O}$
Excès (solide)	$n_0 = cv = 0.1 \times 0.2 = 0.02$ mol	Excès pH=1	$n_1 = cv = 0.1 \times 0.5 = 0.05$ mol	$n_2 = cv = 0.1 \times 0.18 = 0.018$ mol	Excès
Excès	$n_0 - x = 0.02 - 0.015 = 0.005$ mol	Excès pH=1	$n_1 + 3x = 0.095$ mol	$n_2 + x = 0.023$ mol	Excès

Donc en état final :

$[\text{ClO}_3^-]_{\text{EF}} = \frac{n_0 - x}{V} = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ **0,5**

$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{EF}} = \frac{n_1 + 3x}{V} = 0.95 \text{ mol.L}^{-1}$ **0,5**

$[\text{Cl}^-]_{\text{EF}} = \frac{n_2 + x}{V} = 0.23 \text{ mol.L}^{-1}$ **0,5**

Afin de déterminer la force électromotrice de la pile il faut recalculer les deux potentiels :

$E_{\text{Pt}} = E^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{6} \text{Log} \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} = 1.38\text{V}$ **0,5**

$E_{\text{Pb}} = E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.06}{2} \text{Log} [\text{Pb}^{2+}] = -0.127\text{V}$ **0,5**

$E_{\text{pile}} = E^+ - E^- = E_{\text{Pt}} - E_{\text{Pb}} = 1.51\text{V}$ **0,5**

6- La pile arrête de fonctionner lorsqu'un des réactifs est complètement consommé. On a alors égalité des potentiels des deux électrodes et une différence de potentiel nulle. **0,5**