



Année scolaire
2008/2009

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°6

Durée de l'épreuve	2 heures
Usage des calculatrices	Autorisé

Premier exercice :

Potentiels d'électrodes

- 1) Décrire l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.).
- 2) Qu'appelle-t-on potentiel d'une électrode par rapport à l'E.S.H. ? Décrire le montage à réaliser pour le mesurer.
- 3) Pour chacune des trois électrodes ci-dessous, on demande :
 - d'identifier le couple Oxydant/Réducteur mis en jeu et d'indiquer le nombre d'oxydation de l'élément concerné dans l'oxydant et le réducteur ; (écrire la formule de Lewis uniquement s'il est nécessaire de distinguer lequel des atomes change de nombre d'oxydation)
 - d'écrire la demi-équation électronique associée à ce couple ;
 - de calculer le potentiel de l'électrode par rapport à l'E.S.H. en appliquant la formule de Nernst.
 - a) Fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent AgCl, plongeant dans une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - b) Fil de platine platiné plongeant dans une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration $C = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dans laquelle barbote du dioxyde de carbone à la pression $P_{\text{CO}_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ et dont le pH est fixé à 1,0 ;
 - c) Fil de platine plongeant dans une solution d'hydrogénosulfate de sodium NaHSO_4 à $C_1 = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à $C_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de pH fixé à 0,0.

Données :

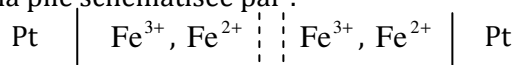
Potentiels standard :

$$E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22 \text{ V} ; E^0(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,94 \text{ V} ; E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 2,12 \text{ V}$$

Deuxième exercice :

Piles de concentration

Pile A : On considère la pile schématisée par :

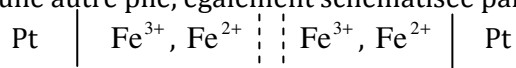


La solution du compartiment de gauche a pour volume $V_G = 100 \text{ mL}$ et les concentrations sont $[\text{Fe}^{3+}]_G = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_G = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solution du compartiment de droite a pour volume $V_D = 50 \text{ mL}$ et les concentrations sont $[\text{Fe}^{3+}]_D = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_D = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 4) Déterminer la f.é.m. de cette pile.
- 5) Écrire la réaction de fonctionnement ; déterminer dans quel sens elle va se produire si on ferme le circuit extérieur. Identifier alors l'anode et la cathode.
- 6) Déterminer la concentration des ions dans chacun des compartiments lorsque la pile ne débite plus (est usée).

Pile B : On considère une autre pile, également schématisée par :



dont cette fois les deux compartiments sont identiques : même volume $V = 50 \text{ mL}$ et mêmes concentrations de chacun des ions $C = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on mesure donc une f.é.m. initiale nulle. On ajoute une quantité $n = 5,00 \text{ mmol}$ de fluorure de sodium NaF dans le compartiment de gauche de cette pile et on mesure une f.é.m. $E_{\text{pile}} = +0,66 \text{ V}$.

- 7) D'après la polarité de la pile, déterminer quel est l'ion du fer qui se complexe avec les ions fluorure (Fe^{3+} ou bien Fe^{2+}) ; justifier.
- 8) Écrire l'équation chimique de cette réaction de complexation sachant que le complexe a une stœchiométrie de 4 fluorures par ion du fer identifié précédemment.
- 9) Déterminer la constante de formation de ce complexe β .

Troisième exercice :

Récupération de l'argent dans un laboratoire de lycée

À la suite d'une séance de TP, on récupère une quantité $m_0 = 20,0 \text{ g}$ de précipité de chlorure d'argent AgCl.

Le produit de solubilité du chlorure d'argent est : $K_s = 10^{-9,8}$.

On donne les masses molaires : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Première étape : mise en solution du chlorure d'argent

10) Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire le volume d'eau distillée qui serait nécessaire pour dissoudre intégralement la masse m_0 de chlorure d'argent et conclure.

On considère une solution aqueuse (S) d'ammoniac NH_3 , de concentration $C_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- 11)** Écrire l'équation chimique de la réaction de NH_3 sur l'eau et calculer sa constante d'équilibre.
- 12)** Calculer une valeur approchée de la concentration $[\text{NH}_4^+]$ et du pH de la solution (S).

On admettra que l'on peut négliger l'espèce NH_4^+ dans la suite du problème.

L'ammoniac NH_3 peut complexer l'ion Ag^+ pour donner deux complexes :

- l'ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, de constante de formation $\beta_1 = 10^{3,2}$;
- l'ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{7,2}$.

13) Tracer séparément le diagramme de prédominance du couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+/\text{Ag}^+$ et celui du couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$. Conclure quant à la stabilité de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et tracer un diagramme de prédominance ne faisant plus apparaître que $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ et Ag^+ .

Le précipité de chlorure d'argent est introduit dans un volume V de la solution aqueuse (S). On agite longuement jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

14) D'après le diagramme de prédominance précédent, sous quelle forme ultra-majoritaire doit-on s'attendre à trouver l'argent (I) dissous dans la solution (S) ?

15) En déduire l'équation chimique de dissolution de AgCl dans la solution (S). Calculer sa constante d'équilibre.

16) En déduire la solubilité de AgCl dans la solution (S) en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire le volume V de solution (S) qu'il faut utiliser pour dissoudre intégralement la masse m_0 de chlorure d'argent et comparer à la question 10.

Deuxième étape : réduction de l'argent (I)

On ajoute de la poudre de cuivre dans la solution précédente : des cristaux d'argent métallique apparaissent et la solution devient d'un bleu intense, caractéristique des ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

17) Écrire l'équation chimique appropriée rendant compte de l'action du cuivre sur les ions argent complexés.

18) Quelle masse de cuivre faut-il introduire dans la solution pour réduire l'intégralité de l'argent récupéré lors du TP sous forme métallique, si l'on suppose totale la réaction précédente ?

Masse molaire du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Troisième étape : transformation de l'argent en nitrate d'argent

On souhaite transformer l'argent métallique ainsi récupéré en nitrate d'argent. Pour cela, on attaque le métal avec une solution d'acide nitrique HNO_3 concentré.

19) L'acide nitrique est un acide fort dans l'eau. Rappeler ce que cela signifie. Quelle espèce chimique trouve-t-on dans une solution aqueuse d'acide nitrique ?

20) Sachant qu'il se dégage un gaz de formule NO, écrire l'équation chimique de la transformation de l'argent en nitrate d'argent.

21) Quelles précautions particulières doit-on prendre pour réaliser cette réaction au laboratoire ?