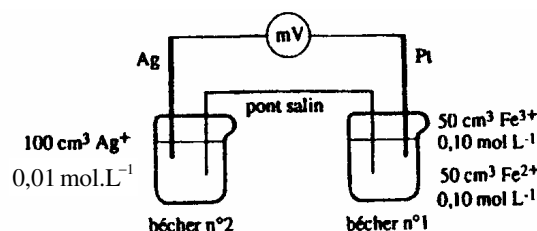


INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE

Corrigé

Soit la pile suivante :



Becher 1 : 50 cm³ d'une solution de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$) à 0,10 mol.L⁻¹ + 50 cm³ d'une solution de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) à 0,10 mol.L⁻¹, les deux solutions contenant également 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique ;

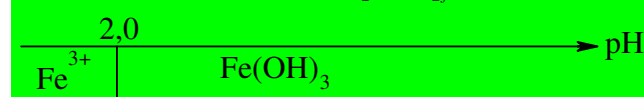
Becher 2 : 100 cm³ de nitrate d'argent à 0,01 mol.L⁻¹.

1) Tracer le diagramme d'existence du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en fonction du pH, sachant que $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37,4$. On prendra pour concentration de tracé la concentration apportée en fer III dans le becher n°1.

$$\text{Concentration apportée } C_{\text{tra}} = \frac{0,10 \times 50}{100} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Frontière : } K_s = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{fr}} \times [\text{OH}^-]_{\text{fr}}^3 = C_{\text{tra}} [\text{OH}^-]_{\text{fr}}^3, \text{ donc } [\text{OH}^-]_{\text{fr}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{C_{\text{tra}}}} = 9,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1},$$

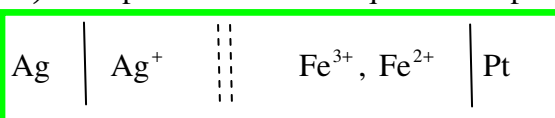
$$\text{dont on déduit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fr}} = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]_{\text{fr}}} = 0,011 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH}_{\text{fr}} = 2,0$$



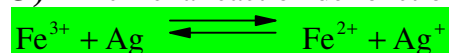
Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans le becher n°1 ?

Assurer un $\text{pH} < 2$ pour éviter la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et obtenir une solution limpide avec $[\text{Fe}^{3+}] = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Représenter schématiquement la pile.



3) Écrire la réaction de fonctionnement conventionnelle.



4) On mesure $E_{pile} = -0,018 \text{ V}$; en déduire le sens d'évolution de la réaction de fonctionnement si on ferme le circuit extérieur en justifiant soigneusement.

$E_{pile} = V_D - V_G = V_{Pt} - V_{Ag} < 0$: le pôle - de la pile est donc l'électrode de platine.

Si on ferme le circuit extérieur, les électrons apparaîtront donc sur le platine, il y aura donc oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} : la réaction de fonctionnement évoluera dans le sens 2.

5) On ajoute un excès d'ions chlorure dans la solution. On observe la formation d'un précipité blanc. Après agitation, la f.é.m. se fixe à $E'_{pile} = +0,359 \text{ V}$.

En déduire la concentration des ions Ag^+ à l'équilibre.

Avant l'ajout : $E_{pile} = E_{Pt} - (E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log 0,01)$

Après l'ajout : $E'_{pile} = E_{Pt} - (E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+])$

Donc $E_{pile} - E'_{pile} = 0,059 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{0,01}$, d'où $[\text{Ag}^+] = 0,01 \times 10^{\frac{-0,018 - 0,359}{0,059}} = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$