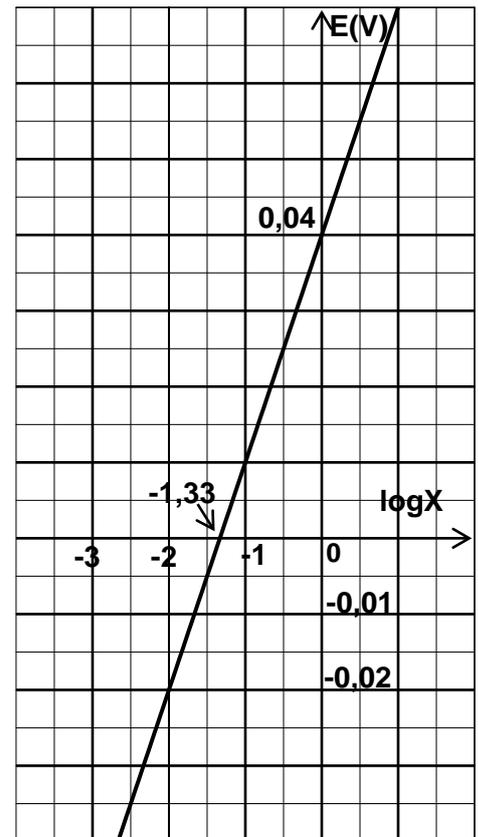


Chimie (7 points)

Lors d'une séance de travaux pratiques, on dispose du matériel suivant :

- Une solution aqueuse (S_1) de chlorure d'étain SnCl_2 de concentration molaire C_1 ;
- Une solution aqueuse (S_2) de sulfate de plomb PbSO_4 de concentration molaire C_2 ;
- Des béchers, un pont électrolytique (pont salin : contenant une solution de chlorure de potassium KCl), de l'eau distillée ;
- Un ampèremètre, un voltmètre, un résistor et des fils de connexion (l'ampèremètre en série avec le résistor sont branchés aux bornes de la pile, le voltmètre est branché aux bornes de l'ensemble).

On considère les piles (P_x) de symbole : $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}(10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+}(C_2=X) | \text{Pb}$. On réalise la mesure de la fem de la pile P_x en maintenant constante la concentration molaire des ions Sn^{2+} ($[\text{Sn}^{2+}]=C_1$) et en faisant varier à chaque mesure la concentration des ions plomb Pb^{2+} ($[\text{Pb}^{2+}]=x \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats de mesure ont permis de tracer la courbe représentant l'évolution de la fem E en fonction de $\log X$.



- 1-
 - a- Ecrire l'équation chimique associée à la pile P_x .
 - b- Représenter le schéma de la pile.
 - c- Quel est le rôle du pont salin ?
- 2-
 - a- Déterminer graphiquement l'expression de la fem E en fonction de ($\log X$).
 - b- Justifier théoriquement l'allure de la courbe.
 - c- Déterminer à partir du graphe la constante d'équilibre de la pile. Déduire sa fem standard E° .
- 3- La fem initiale de la pile P_x est égale à $E_i = -0,02 \text{ V}$.
 - a- Déterminer par calcul la concentration molaire des ions Pb^{2+} . Retrouver cette valeur graphiquement.
 - b- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui a lieu lorsque la pile débite dans un circuit extérieur.
 - c- Après une durée suffisamment longue la pile ne débite plus du courant. Calculer les concentrations molaires des ions Sn^{2+} et Pb^{2+} dans ces conditions.
- 4- On considère la pile $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+(1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Pb}^{2+}(1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Pb}$ de fem $E = -0,13 \text{ V}$.
 - a- Schématiser la pile et préciser son rôle.
 - b- Préciser la polarité de la pile.
 - c- Déduire le sens de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite du courant électrique.
 - d- Indiquer en le justifiant le sens de déplacement des porteurs de charge dans le pont salin.

Exercice 2

On dispose du matériel suivant :

- Un petit bécher contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'or ($\text{Au}^{3+} + 3 \text{ NO}_3^-$) de concentration molaire $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (Au : symbole de l'or).
- Un petit bécher contenant un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'aluminium ($\text{Al}^{3+} + 3 \text{ NO}_3^-$) de concentration molaire $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Un fil d'or de masse $m_1=2$ g et un fil d'aluminium, bien découpés et reliés à un interrupteur K_2 , un ampèremètre et un conducteur ohmique R .
- Un pont salin contenant une solution saturée de chlorure de potassium KCl .

On construit une pile dont le schéma est donné ci-contre et aux bornes de laquelle est branché un voltmètre en série avec un interrupteur K_1 .

I- Expérience 1 :

On ferme l'interrupteur K_2 et on ouvre K_1 , l'ampèremètre indique un courant électrique dans le sens de l'or vers l'aluminium.

- 1- Donner la définition d'une pile.
- 2- Préciser le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

3- Interpréter alors le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes.

Déduire le sens de la transformation spontanée qui se produit dans la pile.

4- Quel est le rôle du pont salin ? préciser le sens de mouvement des porteurs de charge dans le pont salin.

5- En fermant l'interrupteur K_1 , la tension mesurée par le voltmètre est-elle inférieure, égale ou supérieure à la fem de la pile. Justifier la réponse.

II- Expérience 2 :

On ferme l'interrupteur K_1 et on ouvre K_2 , le voltmètre indique une tension électrique égale à $-3,1$ V.

1- Que représente cette tension ? écrire son expression en fonction de la fem standard E^0 de la pile et des concentrations des ions Au^{3+} et Al^{3+} .

2- Ecrire l'équation chimique associée à la pile.

3- Dans quel sens évolue spontanément la réaction dans la pile. Ce sens est-il en accord avec celui déterminé dans la partie I- question 3.

a- 4) Calculer le potentiel standard du couple Au^{3+}/Au , sachant que $E^0(Al^{3+}/Al) = -1,662$ V. comparer le pouvoir oxydant des deux couples.

b- Donner, avec toutes les précisions possibles, le schéma de la pile qui permet de mesurer le potentiel standard du couple Au^{3+}/Au .

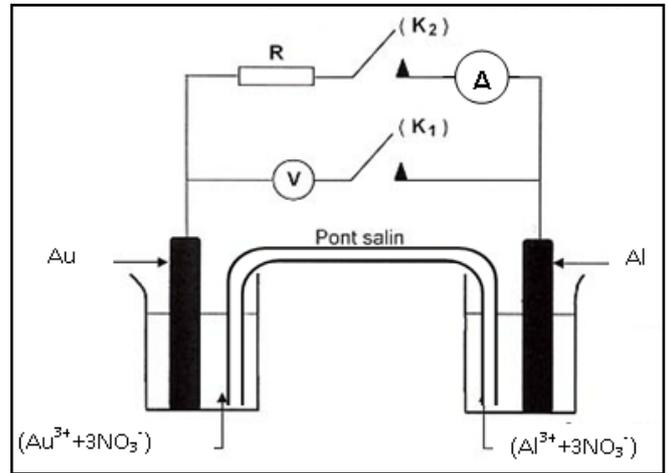
4- On laisse fonctionner la pile pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus de courant. Calculer dans ces conditions :

a- La constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.

b- La concentration des ions Al^{3+} et des ions Au^{3+} à la fin de la réaction.

c- La masse du fil d'or. On donne masse molaire de l'or : 197 g.mol^{-1} .

d- La concentration des ions chlorures Cl^- dans la demi-pile de droite..



Exercice :3 On considère les couples redox suivants:

Couple (1): Pb^{2+}/Pb $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13$ V

Couple (2): M_1^{2+}/M_1

Couple (3): M_2^{2+}/M_2 M_1 et M_2 sont deux métaux inconnus.

1°) A l'aide des couples (1) et (2) on réalise la pile P_1 dont l'expression de sa fem. E_1 est donnée par la relation $E_1 = E^0_1 - 0,03 \log ([Pb^{2+}]/[M_1^{2+}])$

a) Donner l'équation chimique associée à la pile P_1 . En déduire son symbole.

b) La f.é.m. de cette pile vaut $0,05$ V quand $[Pb^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[M_1^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la valeur du potentiel normal du couple M_1^{2+}/M_1 et celle de la constante d'équilibre relative à la réaction spontanée.

c) Après une durée suffisamment longue, la fem. de cette pile prend la valeur $E'_1 = 0,035$ V. Calculer les concentrations molaires $[Pb^{2+}]$ et $[M_1^{2+}]$ à cet instant. On suppose que les solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume.

2°) On réalise maintenant la pile P_2 symbolisée par : $M_1 / M_1^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) // M_2^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) / M_2$

a) Sachant qu'une lame du métal M_2 n'est pas attaquée par une solution d'acide chlorhydrique. Schématiser la pile P_2 et préciser ses pôles.

b) La pile P_2 cesse de débiter un courant quand $[M_1^{2+}] / [M_2^{2+}] = 10^{16}$ Calculer sa f.é.m. initiale

