

Section: MP1

Date: 18 Mai 2022

Durée: 1H 30 min

DEVOIR DE SYNTHÈSE N°2

-Il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés à la rédaction de la copie

EXERCICE : Equilibre de solubilité et de complexation

- 1) Déterminer la solubilité de l'iodate d'argent AgIO_3 solide dans l'eau pure.
- 2) A 100 cm^3 d'une solution saturée d'iodate d'argent, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3) 0,1 M. Comment varie la solubilité dans ces conditions ? Justifier votre réponse.
- 3) On ajoute du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) sans variation de volume à une solution saturée de AgIO_3 . Il se forme un complexe très stable de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$
 - a) Ecrire les réactions qui ont eu lieu. Préciser les expressions des constantes d'équilibre correspondantes.
 - b) Prévoir l'effet de l'ajout du thiosulfate de sodium sur la solubilité de AgIO_3 .

On donne à 25°C

- Produit de solubilité de l'iodate d'argent AgIO_3 est égal à $3 \cdot 10^{-8}$
- $\text{pK}_a(\text{HIO}_3 / \text{IO}_3^-) = 0,78$

PROBLEME : Equilibre d'oxydo-réduction et Piles**Partie A :**

On veut doser à 298 K une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée), par une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO_4 .

- 1) Ecrire les équations des réactions électrochimiques des deux couples redox mis en jeu: $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et préciser quel est, dans les conditions standard, l'espèce ayant été oxydée et celle ayant été réduite ? Justifier votre réponse.

2) Donner les relations qui permettent de calculer les potentiels d'électrode correspondant à chacun de ces couples.

3) Écrire l'équation de la réaction globale d'oxydo-réduction, appelée par la suite (R), dans le sens où elle se déroule spontanément dans les conditions standard. Calculer K° où K° désigne la constante d'équilibre de la réaction (R). Le dosage du peroxyde d'hydrogène par le permanganate de potassium en solution aqueuse est-il possible ? Justifier votre réponse.

4) On immerge un fil de platine dans 1 litre d'une solution à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 de $\text{pH} = 1$. Calculer le potentiel que prendra cette électrode de platine (par rapport à une électrode normale à hydrogène) après addition à cette solution de 0,02 moles de permanganate de potassium solide (cette addition ne modifie pas le volume de la solution de départ). On considère que la pression partielle en dioxygène est égale à 1 bar.

Données: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$; $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Partie B :

1) On considère la pile formée d'une demi-pile (1) constituée d'une électrode de plomb Pb plongeant dans une solution aqueuse d'ions Pb^{2+} , et d'une demi-pile (2) constituée par une électrode normale à dihydrogène ($[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$). La f.e.m de cette pile vaut 0,127 V et la demi-pile (1) est l'électrode négative.

a - Calculer la concentration en ions Pb^{2+} de la solution de cette demi-pile. On donne $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

b - On augmente le pH de cette solution en ajoutant de la soude solide. Dans ces conditions, on peut considérer que le volume de la solution reste pratiquement constant. Quelle est la valeur du pH de début de précipitation de l'hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$? On donne le produit de solubilité de $\text{Pb}(\text{OH})_2$: $K_s = 10^{-16}$.

c- Exprimer le potentiel standard du couple $\text{Pb}(\text{OH})_2 / \text{Pb}$ en fonction de $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ et K_s , puis calculer sa valeur.

2) On considère une demi-pile (3) constituée d'une électrode de bismuth (Bi) plongeant dans une solution aqueuse de $\text{pH} = 6$ contenant des ions BiO^+ à la concentration de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Calculer la f.e.m (E) de la pile formée en reliant par un pont électrolytique les demi-piles (2) et (3). On donne $E^\circ(\text{BiO}^+/\text{Bi}) = 0,32 \text{ V}$.

3) a- Calculer la f.e.m (E') de la pile formée en reliant par un pont électrolytique les demi-piles (1) et (3). Écrire la réaction d'oxydo-réduction qui assure le fonctionnement de la pile en précisant le sens dans lequel elle se déroule.

b- Schématiser la pile tout en précisant la polarité des deux électrodes puis donner son symbole.