

EXAMEN DE LA FIN DU 2^{ème} SEMESTRE
- CHIMIE GENERALE -

PC.1 - 2021 / 2022 – I.P.E.I. SFAX

21 MAI 2022

1 h 30 min

- * L'usage d'une calculatrice est autorisé.
- * L'énoncé de ce devoir comporte 2 pages.
- * Le barème tiendra compte de la qualité de rédaction de la copie.
- * La numérotation des questions doit être respectée. Les résultats doivent être systématiquement encadrés.

EXERCICE.

Pour obtenir une solution S, on dissout, sans variation de volume, dans 50 mL d'eau distillée 0,41 g d'acétate de sodium, CH_3COONa .

1. Calculer le pH de cette solution, en indiquant la réaction prépondérante, R.P, la réaction secondaire R.S, la ou les approximation(s) utilisée(s).
2. A la solution S, on ajoute 50 mL de nitrate de fer III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentration 0,1 M. la solution ainsi obtenue est noté S'.
 - a. Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques dans la solution finale, si on considère qu'il ne reste que 10,6 % d'ions ferriques, Fe^{3+} libres en solution.
 - b. Déterminer la constante d'équilibre de formation, β du complexe $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}$. Quel résultat peut-on confirmer ?
3. On ajoute à la solution S', un acide non complexant comme l'acide nitrique. La dilution provoquée par cet ajout est négligée. Discuter l'effet de cet ajout.

Données :

Masse molaire de CH_3COONa : $M = 82 \text{ g/mol}$

Constante d'acidité de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $pK_a = 4,8$

I. On considère une solution $\textcircled{1}$, qui contient des ions ferreux (Fe^{3+}) et des ions ferriques (Fe^{2+}) à des concentrations initiales respectivement égales à 0,1 M. A cette solution, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH).

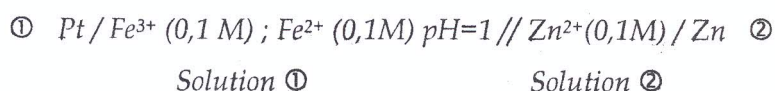
1. Ecrire les réactions de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

2.

a. Quel est le précipité qui apparaît en premier ? Justifier.

b. En déduire les pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Que peut-on confirmer ?

II. On réalise la pile suivante :



3.

a. Calculer les potentiels des électrodes et préciser les demi-réactions d'oxydoréduction qui y ont lieu en indiquant l'anode et la cathode.

b. Le sens conventionnel correspond-il à la réalité des potentiels des électrodes ? Justifier, en indiquant la polarité de la pile. Dédurre la réaction globale de fonctionnement de la pile.

4.

a. Exprimer la f.e.m. de la pile en fonction du quotient des concentrations, Q .

b. Expliquer ce qui se passe lorsque la pile fonctionne et comment cette pile aboutie à l'état de non-fonctionnement (usée). En déduire la valeur de la constante d'équilibre.

5. En ajoutant, dans les conditions initiales et sans variation de volume, l'hydroxyde de sodium dans la solution ①, le pH à l'équilibre atteint une valeur égale à 3.

a. Déterminer dans ce cas, la nouvelle force électromotrice de la pile.

b. Calculer le potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3, (\text{sd}) / \text{Fe}^{2+})$ noté, E°_3 .

c. Le pH de l'électrode ① atteint la valeur 8 :

- Quelles sont les différentes couples rédox-mises en jeu dans cette solution ?

- Que devient la f.e.m de la pile ?

- Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sd}))$ noté, E°_4 , par deux méthodes différentes, dont la deuxième vous utilisez les enthalpies libres standard des réactions.

d. Discuter l'effet de cette variation de pH sur le pouvoir oxydant du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

Données:

$$RT/F \ln X = 0,06 \log X$$

$$E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{\circ}_1 = 0,77V/ENH \quad ; \quad E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = E^{\circ}_2 = -0,76V/ENH$$

$$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sd})) = K_{S1} = 10^{-37} \quad ; \quad K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sd})) = K_{S2} = 10^{-15}.$$

Fin de l'énoncé