

Section: PC1

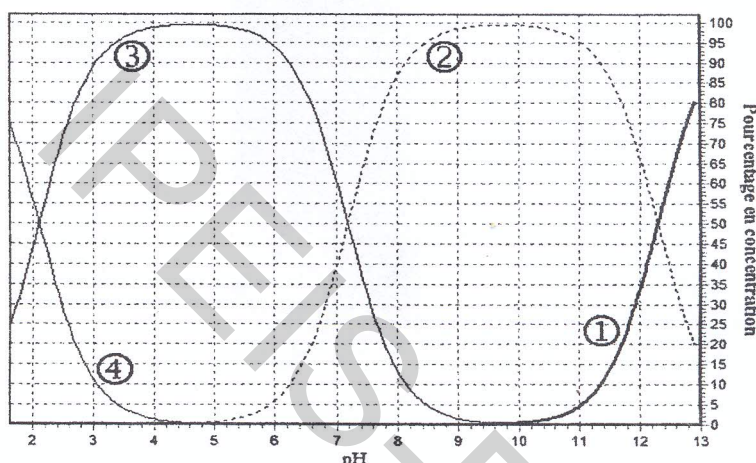
Epreuve: Chimie générale

Date: 18 Mai 2024

Durée: 1h 30min

EXERCICE N°1:

I) Les courbes de distribution des différentes formes acido-basiques de l'acide phosphorique H_3PO_4 sont représentées dans la figure ci-dessous.



- 1) Quels sont les différents couples acidobasiques associés à l'acide phosphorique? En déduire à partir du diagramme les constantes $\text{pK}_{\text{a}i}$ relatives aux trois couples.
- 2) Attribuer les courbes aux différentes formes acido-basiques en justifiant.
- 3) Construire le diagramme de prédominance associé.
- 4) Une solution de NaH_2PO_4 à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 4,7 : Quelle est l'espèce majoritaire? Justifier qu'elle est largement majoritaire.

II)

1) En utilisant la méthode de la réaction prépondérante, déterminer le pH des solutions suivantes:

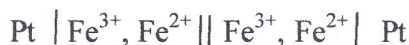
- a) Acide chlorhydrique HCl à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- b) Acide formique HCOOH à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{pK}_{\text{a}} = 3,8$)
- c) Acide phosphorique H_3PO_4 à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2) Montrer, en adaptant le raisonnement du cours sur les acides faibles que le pH d'une solution d'acide faible de concentration C_{a} donné par:

- a) $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C_a)$, si cette valeur est inférieure à $\text{pK}_a - 1$,
 b) $\text{pH} = -\log C_a$, si cette valeur est supérieure à $\text{pK}_a + 1$.

EXERCICE N°2:

I) On considère la pile symbolisée par :



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

- 1) Déterminer la différence de potentiel (f.e.m.) de cette pile.
- 2) Ecrire 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.
- 3) Déterminer la concentration des ions dans chacun des compartiments lorsque la pile ne débite plus (pile usée).

II) On considère une autre pile, également symbolisée par :



Cette fois les deux compartiments sont identiques : même volume $V = 50 \text{ mL}$ et même concentration de chacun des ions $C = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on mesure donc une f.e.m. initiale nulle.

On ajoute une quantité $n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de fluorure de sodium NaF dans le compartiment de gauche de cette pile et on mesure la différence de potentiel (f.e.m.) $\Delta E = +0,66 \text{ V}$.

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

Bonne Chance