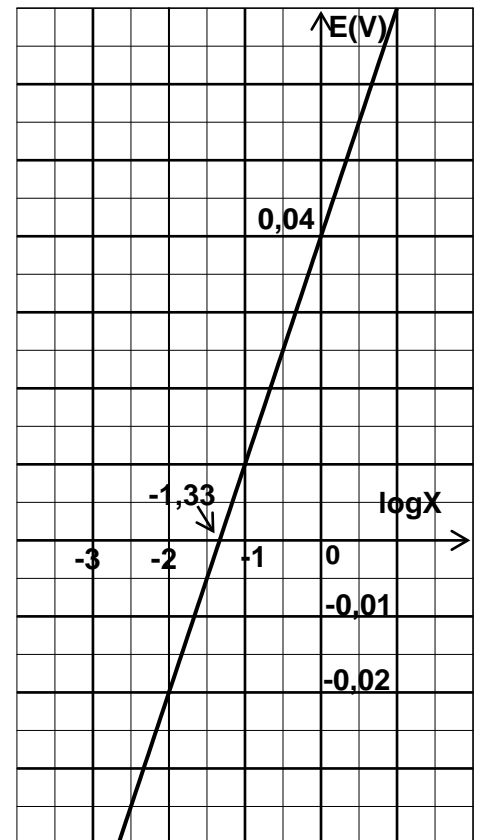


## Chimie ( 7 points )

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

- Une solution aqueuse ( $S_1$ ) de chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$  de concentration molaire  $C_1$  ;
- Une solution aqueuse ( $S_2$ ) de sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  de concentration molaire  $C_2$  ;
- Des béchers, un pont électrolytique (pont salin : contenant une solution de chlorure de potassium  $\text{KCl}$ ), 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  $\text{Sn}^{2+}$  ( $[\text{Sn}^{2+}]=C_1$ ) et en faisant varier à chaque mesure la concentration des ions plomb  $\text{Pb}^{2+}$  ( $[\text{Pb}^{2+}]=x \text{ mol.L}^{-1}$ ). 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  $E^\circ$ .
- 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  $\text{Pb}^{2+}$ . 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  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  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.

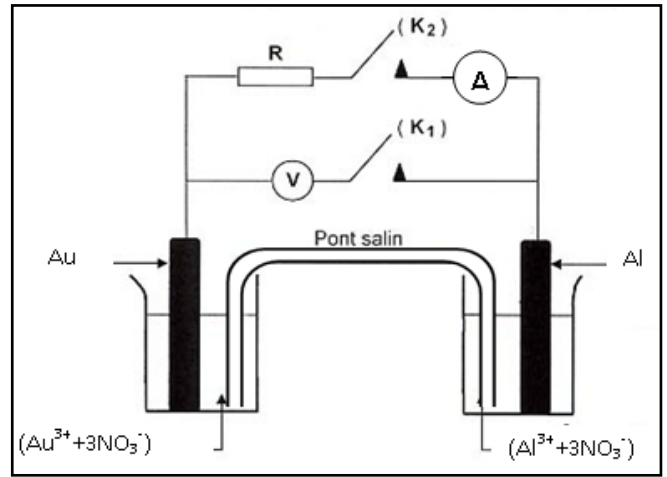
- 4- Quel est le rôle du pont salin ? préciser le sens de mouvement des porteurs de charge dans le pont salin.

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 :  $197 \text{ g.mol}^{-1}$ .
  - 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

