

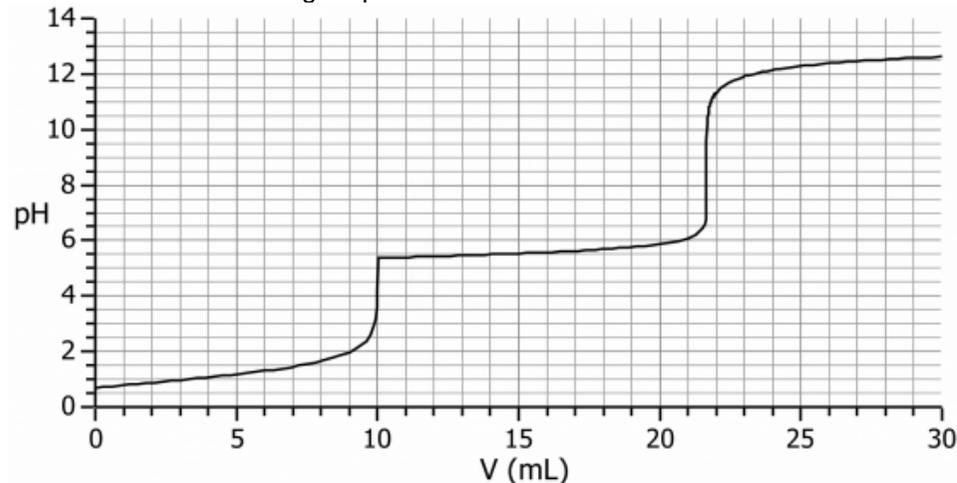
Rev 4 : solution aqueuse

Exercice S-1 :

On mélange 1 g d'or rouge (alliage d'or et de cuivre) avec 50 mL d'une solution aqueuse de $(\text{H}^+, \text{NO}_3^-)$. On observe un dégagement gazeux et la solution devient bleu.

1. Quelle réaction s'est produite ? Quelle est sa constante d'équilibre ? Pourquoi l'autre composé de l'alliage ne réagit pas ? On obtient 630 mg de solide à la fin de la réaction. En déduire la fraction massique d'un des composés de l'alliage.

On dose 10 mL de la solution obtenue par de la soude à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient la courbe de dosage représentée ci-dessous.



2. Quelle(s) électrode(s) doit-on utiliser pour ce dosage ?
3. Quelles sont les réactions qui se produisent ? Calculer leur constante d'équilibre. Quelle réaction se déroule en premier ? Justifier.
4. Lire les volumes aux équivalences. En déduire la concentration en H^+ restant et la concentration en Cu^{2+} .
5. Retrouver la fraction massique en cuivre de l'alliage.
6. A l'aide d'un point bien choisi de la courbe de dosage, retrouver la valeur du pK_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Données :

$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{Au}) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 10^{-18,5}$$

$$K_e = 10^{-14}$$

$$E^\circ_1(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,45 \text{ V}, \quad E^\circ_2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}, \quad E^\circ_3(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$$

Exercice S-2 :

Pile Ag/AgNO_3 à $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + KCN $4.10^{-2} // \text{AgNO}_3$ à $4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} / \text{Ag}$

On mesure une fem égale à 1.08V.

1. Donner la polarité de la pile
2. Donner la constante de formation du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

Ex S-3

Une pile est constituée de deux électrodes de graphite trempant dans une solution catalytique de palladium (entre autres choses). Les deux compartiments sont séparés par une membrane échangeuse d'ions H^+ . On observe à une électrode l'oxydation de méthanal en dioxyde de carbone et à l'autre électrode une réduction du dioxygène en eau.

1. Donner les demi-équations aux bornes de la pile. Placer l'anode et la cathode. Donner l'équation-bilan de la réaction de la pile.
2. Calculer la force électromotrice de la pile.
3. Dans quel sens se déplacent les ions H^+ ?

Données :

$$E^\circ_1(\text{méthanal}, \text{CO}_2) = 0,02 \text{ V} ; \quad E^\circ_2(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ;$$

Exercice S-4 :

- 1) Définir la solubilité d'un composé ionique.
- 2) Calculer la solubilité du chlorure d'argent et de l'iodure d'argent dans l'eau pure. Quelle espèce est la plus soluble dans l'eau ?
- 3) Calculer la constante d'équilibre de la réaction obtenue lorsque l'on ajoute des ions Cl^- à un précipité de AgI .
- 4) Calculer la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure.
- 5) Calculer la solubilité du chromate d'argent dans AgNO_3 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 6)* En fait, il se produit la réaction :



On se place en milieu tamponné : donner la relation entre la solubilité s du chromate d'argent et $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Application numérique pour $\text{pH} = 1,3$

Données :

$$\text{pK}_s(\text{AgCl}) = 9.752, \quad \text{pK}_s(\text{AgI}) = 16.08, \quad \text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11.95$$

Rev 4 : solution aqueuse

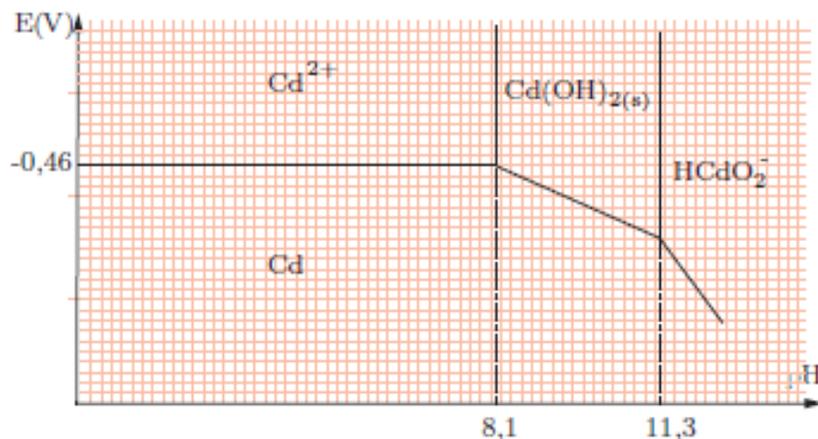
Ex S-5

- Donner la configuration du manganèse ($Z = 25$).
- On donne $[Ba] = [Xe] 6s2$; donner l'ion que l'on peut former à partir du baryum.
- Donner le nombre d'oxydation de Mn dans $BaMnO_4$; montrer que MnO_4^{2-} n'est pas stable à $pH=0$ (dismutation).
- Donner la solubilité de $BaMnO_4$ à $pH = 14$ et faire l'application numérique.
- On note Y^{4-} l'ion EDTA ; calculer $[Y^{4-}]$ pour avoir la solubilité de $BaMnO_4$ à 10^{-2} mol/L.
 $K_s(BaMnO_4) = 10^{-8.8}$; $pK_a(Ba(OH)^+/Ba^{2+})=13$; $\beta_1(BaY^{2-})=10^{7.8}$
 $E_1^\circ(MnO_4^-/MnO_4^{2-})=0.60V$; $E_2^\circ(MnO_4^{2-}/MnO_2)=2.12V$

Ex S-6

- Déterminer la structure électronique de l'atome de cadmium dans son état fondamental ($Z = 48$).
 Quel est le degré d'oxydation le plus probable du cadmium ?
- Hg a la capacité de former une liaison Hg-Hg pour donner l'ion Hg_2^{2+} ; cette tendance est beaucoup moins marquée pour Cd. Justifier ce phénomène à partir des données suivantes :
 $E^\circ(Cd_2^{2+}/Cd) = -0.20V$; $E^\circ(Cd^{2+}/Cd_2^{2+}) = -0.60V$;
 $E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) = 0.80V$; $E^\circ(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0.90V$;

On donne le diagramme E-pH ci-dessus, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à 10^{-2} mol.L $^{-1}$.



- Déterminer $E^\circ (Cd^{2+}/Cd)$ en utilisant à bon escient le diagramme.

- Calculer le produit de solubilité de $Cd(OH)_2(s)$ et la constante de formation de $HCdO_2^-$ à partir de $Cd(OH)_2$ et OH^- .
- Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $Cd(OH)_2$ du domaine de Cd.
- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ? Discuter suivant les valeurs du pH.

ExS-7

Potentiels standard $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,126 V$ et $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 V$.

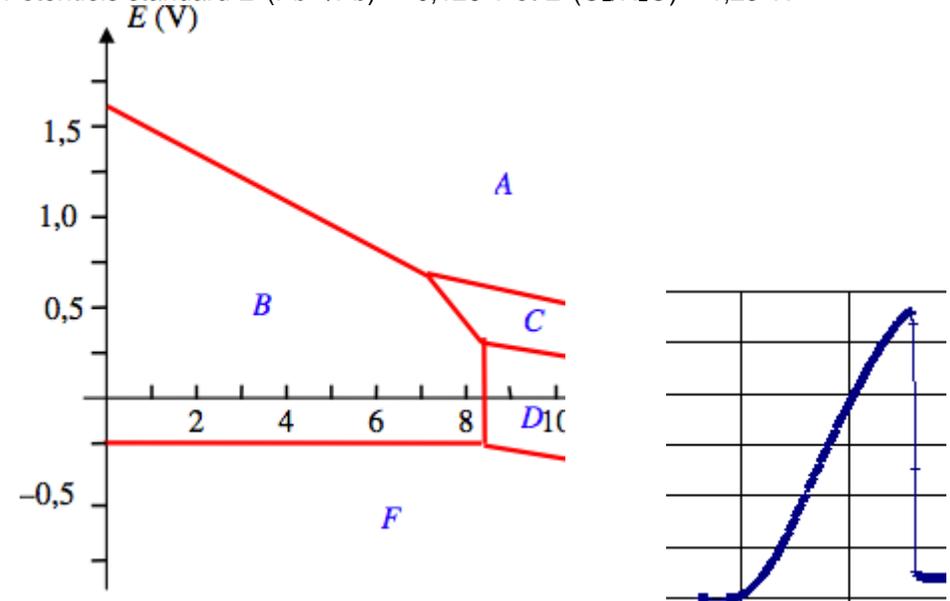


Diagramme E-pH du plomb, $C_{tra}=10^{-5}$ mol.L $^{-1}$

courbe i-E du plomb

- Déterminer les domaines d'existence et de prédominance des espèces suivantes : $Pb(s)$, $Pb^{2+}(aq)$, $PbO_2(s)$, $PbO(s)$ et $Pb_3O_4(s)$. Les placer sur le diagramme que vous reproduirez au tableau.
- Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb^{2+} .
- Superposer au diagramme du plomb celui de l'eau. Que se passe-t-il si l'on met du plomb solide dans une solution aqueuse contenant de l'acide à 1 mol/L
- Expliquer la forme de la courbe i-E du plomb.