

**Examen du 9 janvier 2007**

**2 heures**

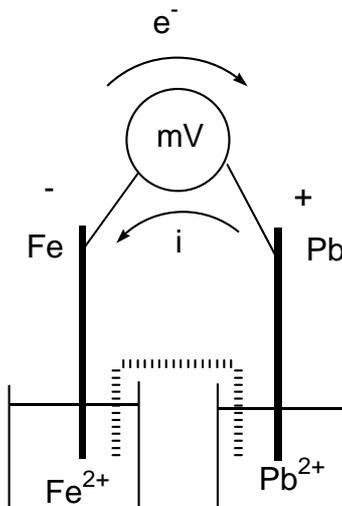
*Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits  
Préciser votre année et votre section sur votre copie.*

**Exercice I : Etude de piles**

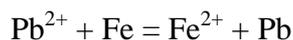
*On dispose des données suivantes :*

Couple	$Pb^{4+}/Pb^{2+}$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$Pb^{2+}/Pb$	$Fe^{2+}/Fe$
$E^\circ$ (V)	1,70	0,77	-0,12	-0,44

*1- On souhaite fabriquer une pile mettant en jeu les couples  $Fe^{2+}/Fe$  et  $Pb^{2+}/Pb$ . Faire un schéma de cette pile en précisant les polarités et le sens de circulation du courant (choisir le sens conduisant à une f.e.m. positive).*



*2- Ecrire la réaction chimique associée à cette pile.*



On constitue la pile à partir de deux compartiments de même volume contenant des solutions de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

*3- Donner l'expression littérale puis calculer la force électromotrice de cette pile lors de la fabrication. Quelle est sa valeur lorsque 10%, 90% et 99% de l'oxydant ont été réduits ?*

$$fem = E^\circ_{Pb} - E^\circ_{Fe} + 0,03 \cdot \log\left(\frac{[Pb^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

$$\text{fabrication : } [Fe^{2+}] = [Pb^{2+}] \text{ soit } fem = 0,32 \text{ V}$$

$$10\% \text{ de r\u00e9duit : } [Pb^{2+}] = 0,9 \cdot C_{ini} \text{ et } [Fe^{2+}] = 1,1 \cdot C_{ini} \text{ soit } fem = 0,32 - 0,03 \cdot \log(0,9/1,1) = 0,317 \text{ V}$$

$$90\% \text{ de r\u00e9duit : } [Pb^{2+}] = 0,1 \cdot C_{ini} \text{ et } [Fe^{2+}] = 1,9 \cdot C_{ini} \text{ soit } fem = 0,32 - 0,03 \cdot \log(0,1/1,9) = 0,282 \text{ V}$$

$$99\% \text{ de r\u00e9duit : } [Pb^{2+}] = 0,01 \cdot C_{ini} \text{ et } [Fe^{2+}] = 1,99 \cdot C_{ini} \text{ soit } fem = 0,32 - 0,03 \cdot \log(0,01/1,99) = 0,25 \text{ V}$$

**4- Calculer la constante d'\u00e9quilibre associ\u00e9e \u00e0 la r\u00e9action \u00e9crite \u00e0 la question 2.**

$$fem = 0 \text{ soit } E^\circ_{Pb} - E^\circ_{Fe} = 0,03 \cdot \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right) = 0,03 \cdot \log(K)$$

$$K = 10^{0,32/0,03} = 10^{10,67} = 4,6 \cdot 10^{10}$$

**5- En d\u00e9duire la concentration des cations  $Pb^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  en solution quand la pile ne d\u00e9bite plus.**

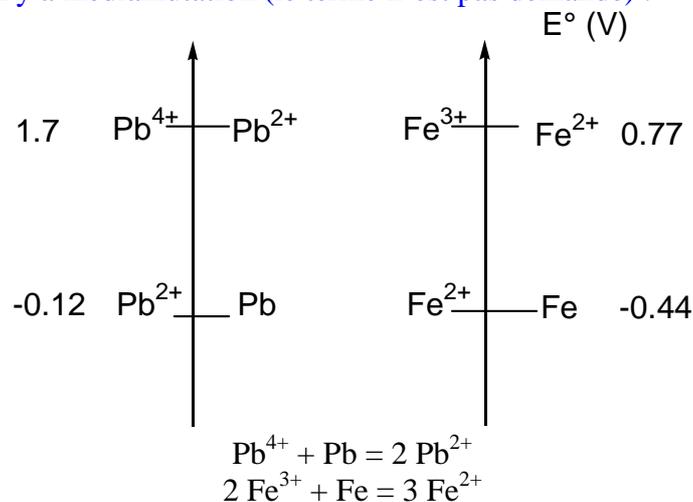
$$\text{La r\u00e9action est totale : } [Pb^{2+}] \sim 0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } [Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On peut calculer pr\u00e9cis\u00e9ment } [Pb^{2+}] = [Fe^{2+}] / K = 2 \cdot 10^{-1} / 4,6 \cdot 10^{10} = 4,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

*On souhaite maintenant \u00e9tudier les autres couples redox de ces deux \u00e9l\u00e9ments chimiques.*

**6- Que se passe-t-il si on trempe l'\u00e9lectrode de Pb dans la solution de  $Pb^{4+}$  ? Et l'\u00e9lectrode de Fe dans la solution de  $Fe^{3+}$  ? Ecrire les \u00e9quations correspondant \u00e0 ces r\u00e9actions.**

Dans les deux cas, il y a m\u00e9tamutation (le terme n'est pas demand\u00e9) :



**7- Quelle \u00e9lectrode m\u00e9tallique utiliser pour fabriquer une pile \u00e0 partir des couples  $Pb^{4+}/Pb^{2+}$  et des couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ? Expliquer.**

Une \u00e9lectrode qui ne servira qu'\u00e0 la mesure et ne viendra pas perturber le potentiel : \u00e9lectrode de Pt ou de graphite.

**Exercice II : dosage d'une solution complexe**

*On dispose d'une solution S contenant un acide faible,  $NH_4^+$ , et une base faible,  $NH_3$ .*

**1- Comment nomme-t-on ce type de solution ? Quelles sont ses propri\u00e9t\u00e9s ?**

Solution tampon : le pH varie peu par ajout mod\u00e9r\u00e9 de base ou d'acide, et pas dilution.

2- On dose 10 mL de la solution S par HCl de concentration  $C_A = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On trouve un volume équivalent  $V_{e1} = 5,0 \text{ mL}$ . Quelle est l'espèce dosée ? Quelle est sa concentration ?

On dose les  $\text{NH}_3$  du mélange.

$$C_A \cdot V_{e1} = [\text{NH}_3]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{prélevé}}$$

$$\text{Soit } [\text{NH}_3]_{\text{ini}} = 0,5 \cdot 5 / 10 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3- On dose 10 mL de la solution S par NaOH de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On trouve un volume équivalent  $V_{e2} = 7,0 \text{ mL}$ . Quelle est l'espèce dosée ? Quelle est sa concentration ?

On dose les  $\text{NH}_4^+$  du mélange.

$$C_B \cdot V_{e2} = [\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{prélevé}}$$

$$\text{Soit } [\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} = 0,2 \cdot 7 / 10 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

4- Donner la formule permettant de calculer le pH de la solution S et fait l'application numérique.

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log([\text{NH}_3]_{\text{ini}} / [\text{NH}_4^+]_{\text{ini}}) = 9,2 + \log(2,5 / 1,4) = 9,45$$

5- Dans le cas du dosage effectué à la question 3, faire le bilan des espèces présentes en solution pour  $V = V_{e2}/2$ . Calculer le pH de la solution en ce point en précisant la formule appliquée.

On a consommé la moitié des  $\text{NH}_4^+$ , il en reste donc  $C_B \cdot V_{e2} / 2 \text{ mol}$

On a donc formé  $C_B \cdot V_{e2} / 2 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_3$  qui viennent s'ajouter aux  $C_A \cdot V_{e1} \text{ mol}$  déjà en solution.

1 point

$$\text{pH} = 9,2 + \log((2,5 + 0,7) / 0,7) = 9,86$$

6- Quelle solution (HCl ou NaOH) faut-il ajouter à la solution S pour que le pH de la solution soit égal au  $\text{pK}_a$  du couple acido-basique  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  ? En considérant que les concentrations de ces solutions sont les mêmes qu'aux questions 2 et 3, quelle volume doit-on en ajouter ?

On doit ajouter de l'acide car  $\text{pH} > \text{pK}_A$

On veut  $n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_4^+}$

$$C_B \cdot V_{e2} + C_A \cdot V_{\text{ajout}} = C_A \cdot V_{e1} - C_A \cdot V_{\text{ajout}}$$

$$V = (C_B \cdot V_{e2} - C_A \cdot V_{e1}) / (2 \cdot C_A) = (2,5 - 1,4) \cdot 10^{-1} \cdot 10 / (2 \cdot 5 \cdot 10^{-1}) = 1,1 \text{ mL}$$

Données :  $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

### Exercice III : Etude des sulfures

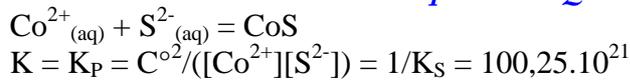
On dispose d'une solution contenant des ions cobalt  $\text{Co}^{2+}$  et des ions  $\text{Mn}^{2+}$ . On ajoute sans dilution à cette solution des ions  $\text{S}^{2-}$  à une concentration fixée par un dispositif décrit à la question B. Le but de cet exercice est de comprendre comment cette méthode peut être utilisée pour séparer ces deux ions métalliques.

#### A. Séparation des ions $\text{Co}^{2+}$ et $\text{Mn}^{2+}$ d'un mélange par précipitation de sulfures

On considère le cas où les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont présents tous deux à la concentration de  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'ajout progressif de  $\text{S}^{2-}$  se fait sans dilution.

On donne les  $K_S$  suivants :  $K_S(\text{MnS}) = 3 \cdot 10^{-10}$  et  $K_S(\text{CoS}) = 4 \cdot 10^{-21}$ .

1- Ecrire la réaction de précipitation du sulfure de cobalt  $\text{CoS}$ . Quelle est l'expression littérale de la constante de cet équilibre ? Quelle est sa valeur ?



2- Que vaut la concentration en ions sulfures  $\text{S}^{2-}$  libres lors de l'apparition du précipité de  $\text{MnS}$  ? et de  $\text{CoS}$  ? Quel est l'ion que l'on pourra faire précipiter alors que l'autre reste en solution ?

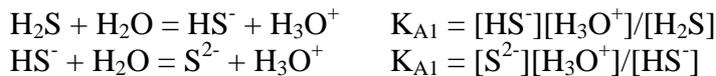
$$[\text{S}^{2-}] = K_S(\text{CoS}) / [\text{Co}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-21} / 5 \cdot 10^{-2} = 8 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[\text{S}^{2-}] = K_S(\text{MnS}) / [\text{Mn}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-10} / 5 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\text{CoS}$  précipite donc le premier

## B. Contrôle du pH et précipitation

$\text{H}_2\text{S}$  est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont :  $pK_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$  et  $pK_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,5$ .

1- Ecrire les réactions de déprotonation successives de  $\text{H}_2\text{S}$  par l'eau. Préciser l'expression littérale des deux constantes d'acidité.



2- Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces impliquées dans ces couples acide-base. Quelle est l'espèce prédominante à  $\text{pH} = 5$  ?

$\text{pH} < pK_{A1}$  : prédominance de  $\text{H}_2\text{S}$   
 $pK_{A1} < \text{pH} < pK_{A2}$  : prédominance de  $\text{HS}^-$   
 $\text{pH} > pK_{A2}$  : prédominance de  $\text{S}^{2-}$   
à  $\text{pH} = 5$ , c'est donc  $\text{H}_2\text{S}$  qui prédomine ( $pK_{A1} = 7$ )

3- Soit  $C$  la concentration totale des trois espèces acido-basiques soufrées. En utilisant l'expression de la conservation de la matière, relier cette concentration aux concentrations de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ . A l'aide des résultats de la question A-1, simplifier cette expression pour le cas  $\text{pH} = 5$ .

$$C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

Si  $\text{H}_2\text{S}$  prédomine,  $C = [\text{H}_2\text{S}]$

4- En déduire une expression littérale de la concentration molaire en ions sulfure  $\text{S}^{2-}$  en fonction de la concentration molaire en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$ , et  $C$  quand le  $\text{pH}$  est égal à 5,0.

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = [\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{S}]$$

Soit  $[\text{S}^{2-}] = K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot C / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

5- En déduire le(s) précipité(s) présent(s) dans la solution de la question A à  $\text{pH} = 5$  et pour une valeur de  $C$  égale à  $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A  $\text{pH} = 5$ , on a  $[\text{S}^{2-}] = 10^{-7} \cdot 10^{-12,5} \cdot 5 \cdot 10^{-1} / (10^{-5})^2 = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

On trouve donc  $[S^{2-}]_{\text{lim,MnS}} > [S^{2-}] > [S^{2-}]_{\text{lim,CoS}}$   
CoS précipite donc et pas MnS