

Examen du 23 juin 2006

2 heures

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

CORRIGE

1. Exercice I: oxydo-réduction

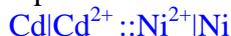
On réalise une pile avec deux compartiments reliés par un pont salin. Le compartiment de droite (D) contient une solution d'ions nickel Ni^{2+} dans laquelle trempe une électrode de Nickel alors que dans celui de gauche (G) on place une solution d'ions cadmium Cd^{2+} et qu'on y plonge une électrode de Cadmium métallique.

Les potentiels standard des deux couples sont

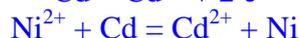
$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$$

2. Donner le diagramme symbolisant la pile ainsi formée.



3. Ecrire la demi-réaction électronique associée à chaque électrode ainsi que la réaction associée à cette pile.



$$K = [\text{Cd}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$$

4. Donner l'expression littérale de la force électromotrice de cette pile.

$$fem = E_D - E_G = E^\circ(\text{Ni}) + 0,03 \cdot \log[\text{Ni}^{2+}] - (E^\circ(\text{Cd}) + 0,03 \cdot \log[\text{Cd}^{2+}])$$

5. Quelle est la valeur numérique de la force électromotrice à l'équilibre ? Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.

$$\text{A l'équilibre, } fem = 0 ;$$

$$E^\circ(\text{Ni}) + 0,03 \cdot \log[\text{Ni}^{2+}]_{eq} - (E^\circ(\text{Cd}) + 0,03 \cdot \log[\text{Cd}^{2+}]_{eq}) = 0$$

$$E^\circ(\text{Ni}) - E^\circ(\text{Cd}) = 0,03 \cdot \log[\text{Cd}^{2+}]_{eq} - 0,03 \cdot \log[\text{Ni}^{2+}]_{eq} = 0,03 \cdot \log K \text{ soit } K = 10^5$$

<http://www.uel->

[pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque/apprendre/chapitre5bis/partie3/loi_de_nernst/page_7.htm](http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque/apprendre/chapitre5bis/partie3/loi_de_nernst/page_7.htm)

6. On réalise plusieurs piles avec les concentrations suivantes :

$$\text{Cas 1 : } [\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Cas 2 : } [\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cas 3 : $[Cd^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Ni^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

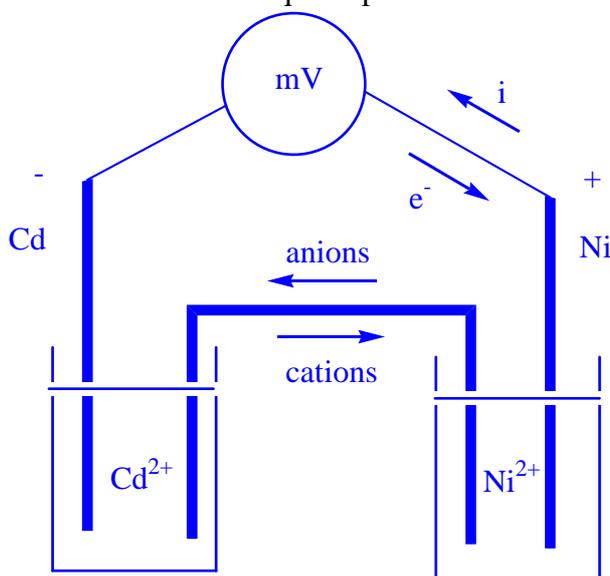
Préciser, pour chacun des cas, le pôle positif et le pôle négatif réels.

Cas 1 : $[Cd^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Ni^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 $Fem = 0,15 : + \text{ au Ni et } - \text{ au Cd}$

Cas 2 : $[Cd^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Ni^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
 $Fem = 0,15 + 0,03 \cdot (-6 + 0) = -0,03 \text{ V} : - \text{ au Ni et } + \text{ au Cd}$

Cas 3 : $[Cd^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Ni^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
 $Fem = 0,15 + 0,03 \cdot (0 - (-6)) = 0,33 \text{ V} : + \text{ au Ni et } - \text{ au Cd}$

7. Représenter schématiquement la pile correspondant au cas 1 en précisant le sens de circulation du courant et des électrons ainsi que la polarité des électrodes.



<http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/referance/chimie/solutaque/apprendre/chapitre5bis/partie2/titre9.htm>

Données : $2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$

Exercice II : solubilité

On dispose de 10 g de sulfate de magnésium $MgSO_4$.

1. Ecrire l'équation de dissolution de ce sel.



2. Donner l'expression littérale de la constante associée à cet équilibre, aussi appelée produit de solubilité.

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

3. Le pK_s de $MgSO_4$ est de 2,4. En déduire la solubilité du sulfate de magnésium dans l'eau pure.

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s^2 \text{ soit } s = K_s^{1/2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/referance/chimie/solutaque/sevaluer/chapitre3/index_chap3.html

4. Si on plaçait ces 10 g de sulfate de magnésium dans 1 litre d'eau pure, quel serait le pourcentage de solide dissous durant cette manipulation ?

$$M(\text{MgSO}_4) = 120,4 \text{ g.mol}^{-1}. 10 \text{ g représentent } 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$6,3 \cdot 10^{-2}$ mol sont dissoutes dans 1L d'eau. Il restera donc $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol de solide.

On a perdu $100 \cdot 6,3/8,3 = 76 \%$ du solide.

5. Afin de diminuer la solubilité du solide, on place ces 10 g dans 1 litre de solution de concentration C en SO_4^{2-} . On choisit C pour que seulement 1 % en masse du solide soit dissous. Calculer C.

1% de dissout : on aura donc $[\text{Mg}^{2+}] = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

On néglige l'apport de SO_4^{2-} par rapport à C

On a alors $C \cdot 8,3 \cdot 10^{-4} = K_s$;

$$C = 4,8 \text{ mol.L}^{-1}$$

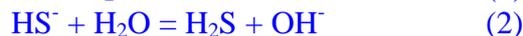
Données : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice III : pHmétrie

Nous allons étudier une solution d'un litre de sulfure de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions sulfures S^{2-} interviennent comme une dibase associée au diacide H_2S . On donne les pK_A suivants : $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = \text{pK}_{A1} = 7$ et $\text{pK}_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = \text{pK}_{A2} = 13$.

http://www.chups.jussieu.fr/polys/chimie/chimiegenerale/Chap6_acide_base_2006.pdf

1. Ecrire les deux équations de protonation successives de S^{2-} par H_2O . Donner l'expression des constantes de ces équilibres (que l'on notera K_{B1} et K_{B2}) ainsi que les relations les reliant respectivement à pK_{A1} et pK_{A2} .



$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_{A2}}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_{A1}}$$

2. En supposant que S^{2-} se comporte comme une monobase faible, quelle est la formule permettant le calcul du pH de cette solution ? Effectuer l'application numérique pour les valeurs fournies ci-dessous.

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{pK}_e + \text{pK}_{A2} + \log C) = 0,5 \cdot (14 + 13 - 2) = 12,5$$

3. Le pH mesuré de la solution est de 12,0. Pourquoi ce résultat est-il différent de celui obtenu à la question précédente ?

La formule des bases faibles fait l'hypothèse que base est faiblement protonnée. Ici ce n'est pas le cas : la base faible se comporte en fait comme une base forte.

4. Le coefficient de protonation est défini comme la fraction de S^{2-} protonée sous forme HS^- à l'équilibre. Le calculer.

$$pH = 12 = pK_A + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}\right) = 13 + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}\right) \text{ soit } \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-1}$$

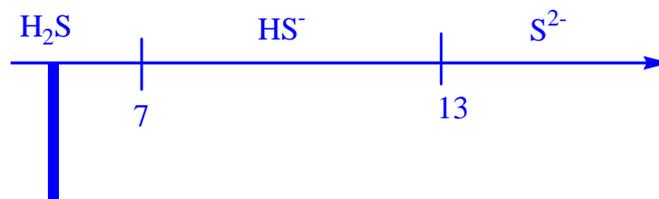
Le coefficient de protonation est défini par $\beta = [HS^-] / C$ soit :

$$[S^{2-}] = (1-\beta).C \quad \text{et } [HS^-] = \beta C$$

$$\text{Ce qui donne : } \frac{1-\beta}{\beta} = 10^{-1} \text{ soit } \beta = 1/1,1 = 0,91$$

On ajoute de l'acide chlorhydrique HCl jusqu'à obtenir une solution de $pH = 5,8$ (on néglige les variations de volume).

5. En utilisant au choix un diagramme de prédominance des espèces ou l'expression des constantes, montrer que $[S^{2-}]$ peut être négligée devant les concentrations de HS^- et H_2S et préciser quelle est alors l'espèce prédominante en solution.



$pH < pK_{A1} - 1$: on est très loin du domaine de prédominance de S^{2-} (ou même raisonnement avec les expressions de pK) qui est donc négligeable en solution.

On est dans le domaine de prédominance de H_2S .

6. Donner la liste de *toutes* les espèces présentes dans la solution de la question 4. Calculer la concentration des espèces acido-basiques.

Cl^- , Na^+ , HS^- , S^{2-} , H_2S , H_3O^+ et OH^- (H_2O)

$$pH = 5,8 = pK_{A1} + \log\left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]}\right) = 7 + \log\left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]}\right) = pK_{A2} + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}\right) = 13 + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}\right)$$

On peut :

soit faire le calcul exact de HS^- et H_2S
soit utiliser les domaines de prédominance.

Les deux réponses seront acceptées, seule la plus simple est détaillée ici :

$$[H_3O^+] = 10^{-5,8} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}; \quad [OH^-] = 10^{pH-pK_e} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_2S] = C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}; \quad [HS^-] = 10^{5,8-7} \cdot C = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}; \quad [S^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

7. Calculer le nombre de moles de HCl qui ont été ajoutées pour atteindre ce pH de 5,8.

Electroneutralité :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2 \cdot [S^{2-}] + [Cl^-]$$

$2C + (\sim 0) = (\sim 0) + (\sim 0) + 2. (\sim 0) + [Cl^-]$

On a donc ajouté 2C de HCl.

Autre justification : on est dans le domaine de prédominance de H_2S : on ajoute donc assez de HCl pour consommer tous les S^{2-} ; on n'a pas encore de H_3O^+ en excès ($[H_3O^+] \ll [H_2S]$), donc on n'a pas ajouté de HCl en excès. On est donc dans la zone de l'équivalence du dosage, on a donc ajouté 2C de HCl par litre.