

## **Examen du 18 Janvier 2006**

**2 heures**

**Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits**

**Préciser votre année et votre section sur votre copie.**

### Exercice 1 :

On analyse une solution aqueuse à 25°C dont le pH est égal à 3,0. On trouve les concentrations ioniques suivantes :

$$\begin{aligned} [Na^+] &= 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [Ca^{2+}] &= 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [SO_4^{2-}] &= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [PO_4^{3-}] &= 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [HCO_3^-] &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

L'analyse totale de la solution montre qu'elle contient également des ions nitrate.

Calculer la concentration en ions nitrate  $[NO_3^-]$ .

$$X = [NO_3^-]$$

$$[Na^+] + [H_3O^+] + 2 \cdot [Ca^{2+}] = [OH^-] + 2 \cdot [SO_4^{2-}] + 3 \cdot [PO_4^{3-}] + [HCO_3^-] + x$$

$$x = 10^{-2} + 10^{-3} + 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} - (10^{-11} + 2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} + 1,3 \cdot 10^{-3})$$

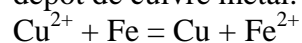
$$x = 4,1 \cdot 10^{-2} - 3,95 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

### Exercice 2 :

On réalise une série d'expériences pour classer les trois couples suivant selon leur pouvoir oxydant :  $Fe^{2+} / Fe$ ,  $Ag^+ / Ag$ ,  $Cu^{2+} / Cu$ .

a) Dans un tube à essai, on introduit une solution concentrée de sulfate de cuivre  $CuSO_4$  puis un morceau de fer. On observe la formation d'un dépôt métallique sur le fer. Quelle est la nature du dépôt et que se passe-t-il au niveau de la solution ? Que se passe-t-il si on plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate de fer II  $FeSO_4$  ?

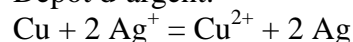
dépôt de cuivre métal.



La solution change de couleur

b) Dans un autre tube à essai, on fait de même avec une solution de nitrate d'argent  $AgNO_3$  et un morceau de cuivre. Cette fois ci on observe la formation d'un dépôt métallique sur le cuivre. Quelle est la nature de ce dépôt ? Que se passe-t-il dans la solution ?

Dépôt d'argent.



c) Classer selon leur pouvoir oxydant et positionner sur un axe les potentiels standard des trois couples étudiés.

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

### Exercice 3 :

Trois solutions basiques contiennent respectivement de l'hydroxyde de sodium NaOH, du dihydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (deux bases fortes) et de l'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (base faible). Ces trois solutions ont le même pH. Il faut 12,6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  pour neutraliser 200 mL de la solution d'hydroxyde de sodium, alors qu'il faut 12,6 mL de la même solution d'acide chlorhydrique pour neutraliser 100 mL de la solution d'éthylamine.

a) Calculer les concentrations des trois solutions basiques.

$$C(\text{NaOH}) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C(\text{Mg}(\text{OH})) = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

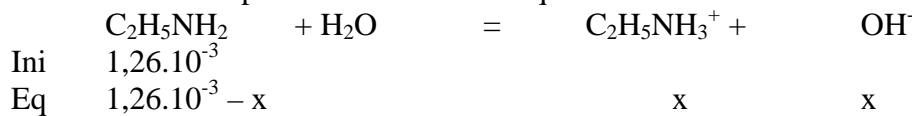
b) Quel est le pH commun de ces trois solutions ?

$$[\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 10,8$$

c) Déterminer la constante d'acidité du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . Vous justifierez votre réponse.

on écrit la protonation de la base quand elle est en solution dans l'eau :



$$\text{pH} = 10,8 \text{ (le même que la solution de soude)} : [\text{OH}^-] = x = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = x = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = C(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) - [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_A = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 10^{-10,8} \text{ soit } \text{p}K_A = 10,8$$

d) Quel volume  $V_A$  d'une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  faudra-t-il ajouter à 500 mL d'une solution d'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  de concentration  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  pour obtenir une solution tampon de pH égal au  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ?

On a  $\text{pH} = \text{p}K_A$  à la demi-équivalence si on peut négliger  $[\text{OH}^-]$  devant  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]$  ce qui est le cas ici (justification admise).

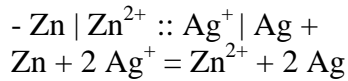
Compte tenu des concentrations identiques  $C_A = C_B$ , l'équivalence est à 500 mL

On a donc demi-équivalence pour  $V_A = 250 \text{ mL}$ .

### Exercice 4 :

On réalise une pile avec deux compartiments séparés par une membrane poreuse. Le compartiment de droite (D) contient une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  dans laquelle on plonge une électrode d'argent, celui de gauche (G) contient une solution de nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dans laquelle on plonge une électrode de zinc. Les deux solutions sont légèrement acides.

a) Donner le diagramme symbolisant la pile constituée en indiquant la polarité. Ecrire la réaction associée à cette pile. D'après vous, pourquoi se place-t-on en milieu acide ?



Pour éviter la précipitation de  $\text{Ag}(\text{OH})_2$  ou de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$

b) Donner l'expression de la force électromotrice de cette pile.

$$\text{fem} = E^+ - E^- = E_D - E_G = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \cdot \log([\text{Ag}^+]) - (E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \cdot \log([\text{Zn}^{2+}]))$$

c) On étudie maintenant la pile suivante :

- le compartiment de droite est constitué d'une solution obtenue en mettant  $10^{-3}$  mol de sulfate d'argent dans 1 L d'eau (à pH 5) et
- le compartiment de gauche en mettant  $10^{-3}$  mol de sulfate de zinc dans 1 L d'eau (à pH 5).

Le  $pK_s$  de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  vaut 4,8 tandis que le sulfate de zinc est très soluble. La solution de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  est-elle saturée ou non ? Justifier. En déduire la concentration en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans les deux compartiments.

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	=	$2 \text{Ag}^+$	+	$\text{SO}_4^{2-}$
Ini	$10^{-3}$		0		0
Totale	0		$2 \cdot 10^{-3}$		$10^{-3}$

Si la réaction est totale le quotient de réaction est alors:

$$Q = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-9} < K_s = 10^{-4,8}$$

Le produit de solubilité n'est pas atteint donc il n'y a pas de précipité et  $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

d) Calculer la valeur de la f.e.m. dans ces conditions. On donne les potentiels standards suivant (par rapport à l'ESH) :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

$$\begin{aligned} \text{fem} &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06 \cdot \log([\text{Ag}^+]) - 0,03 \cdot \log([\text{Zn}^{2+}]) \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06 \cdot \log(2 \cdot 10^{-3}) - 0,03 \cdot \log(10^{-3}) \end{aligned}$$

$$\text{On trouve fem} = 1,56 - 0,16 + 0,09 = 1,49 \text{ V}$$

e) Donner l'expression littérale de la f.e.m. de la pile en fonction de  $K_s$  lorsque la solution en sulfate d'argent est saturée. La calculer.

Si la solution de sulfate d'argent est saturée :

$$[\text{Ag}^+] = 2s \quad [\text{SO}_4^{2-}] = s$$

$$K_s = 4s^3 = 10^{-4,8}$$

$$s = (K_s/4)^{1/3}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc fem} &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06 \cdot \log(2 \cdot (K_s/4)^{1/3}) - 0,03 \cdot \log([\text{Zn}^{2+}]) \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06 \cdot \log(10^{-4,8}/2) - 0,03 \cdot \log(10^{-3}) \\ &= 1,56 - 0,009 + 0,09 = 1,56 \text{ V} \end{aligned}$$

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