

Examen du 8 septembre 2005
2 heures

Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits
Rédiger les parties A, B et C sur des copies séparées.

CORRIGE

A) pHmétrie

L'acide benzoïque C_6H_5COOH (que l'on pourra noter AH) et le benzoate de sodium C_6H_5COONa (que l'on pourra noter NaA) sont des conservateurs alimentaires, utilisés en particulier dans les boissons rafraîchissantes de type soda ; ils sont respectivement désignés par le code européen E 210 et E 211.

Données:

Solubilité dans l'eau à 25°C : Acide benzoïque : $s = 2,5 \text{ g/L}$

Masses molaires : Acide benzoïque (C_6H_5COOH) : 122 g mol^{-1}

Les formules approchées peuvent être appliquées sans être redémontrées mais les hypothèses validant leur utilisation doivent être vérifiées.

1. On dispose d'une solution saturée d'acide benzoïque. On filtre cette solution que l'on notera par la suite (S).

*a) Montrer que la concentration initiale en acide de la solution (S) est $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
1L de solution saturée d'acide benzoïque renferme $m = 2,5 \text{ g}$ d'acide benzoïque dissous.*

Nombre de moles d'acide benzoïque dissous dans 1L de la solution (S) :

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{M masse molaire de l'acide benzoïque}$$

$$n = \frac{2,5}{122} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Concentration de la solution : $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

b) Le pH de la solution (S) est 2,9. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier la réponse.

Si l'acide benzoïque était un monoacide fort, il serait totalement dissocié. On aurait :

$$[H_3O^+] = C_a \text{ et donc } pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_a = -\log 2 \cdot 10^{-2} = 1,7$$

Or le pH de la solution (S) est 2,9.

La solution est moins acide, l'acide benzoïque est donc un **acide faible** ; sa réaction sur l'eau conduit à un équilibre chimique.

c) Ecrire l'équation – bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

Equation - bilan de la réaction :



d) Montrer que, pour la solution (S), le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque défini

par $\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}$, peut s'exprimer comme $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_a}$. Le calculer.

D'après l'équation-bilan de la réaction précédente (1) :

$$n(C_6H_5COOH) \text{ ayant réagi sur l'eau} = n(C_6H_5CO_2^-) \text{ formés} = n(H_3O^+) \text{ formés.}$$

si on néglige la dissociation de l'eau (ce qui est justifié compte tenu du pH de la solution) :

D'après la définition du coefficient de dissociation α :

$$\alpha = \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_i} \Rightarrow \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_a} = \frac{10^{-2,9}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,063 \Rightarrow \mathbf{6,3 \%}$$

e) En déduire, pour la solution (S), la valeur du rapport :

$$r = \frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5CO_2^-]}$$

$$[A^-] = \alpha \cdot C_a \text{ et } [AH] = (1-\alpha) \cdot C_a \text{ soit } r = (1-\alpha)/\alpha = 14,9$$

f) En déduire la valeur du pK_a de l'acide benzoïque.

$$pK_a = pH + \log(r) = 2,9 + \log(14,9) = 4,1$$

g) En utilisant un axe des pH, représenter les domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée. On établira les formules permettant de déterminer ces domaines de prédominance.

• Si $pH = pK_a$ alors

$$\text{donc } [C_6H_5CO_2^-] = [C_6H_5COOH]$$

On obtient un mélange équimolaire d'acide et de sa base conjuguée.

• Si $pH < pK_a$ alors

$$pH < pK_a \text{ alors } \log \frac{[C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5COOH]} < 0 \text{ donc } [C_6H_5CO_2^-] < [C_6H_5COOH]$$

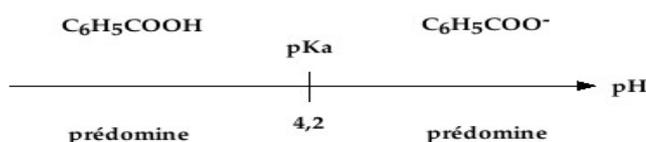
L'acide benzoïque prédomine.

- Si $pH > pK_a$ alors

$$pH > pK_a \text{ alors } \log \frac{[C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5COOH]} > 0 \text{ donc } [C_6H_5CO_2^-] > [C_6H_5COOH]$$

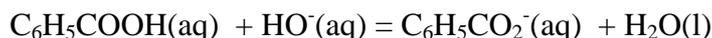
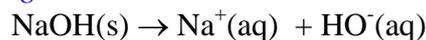
L'anion benzoate $C_6H_5CO_2^-$ prédomine.

• **Domaines de prédominance :**



2.

- a) *Quel volume de soude $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ faut-il ajouter à 100 mL de la solution S pour que tout l'acide benzoïque ait réagi ?*



A l'équivalence $n_a = n_b \Rightarrow C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow 2,0 \cdot 10^{-2} \times 100 = 10^{-1} V_b$ (V_b en mL)

$$\underline{V_b = 20 \text{ mL}}$$

- b) *Quelle est l'espèce prépondérante qui impose alors son pH ?*

Calculer le pH de la solution obtenue. On tiendra compte de la variation de volume due à l'addition de la soude.

A l'équivalence $C_6H_5CO_2^-$ est prépondérante et impose son pH : pH d'une base faible.

Il y a 5 inconnues : $[H_3O^+]$, $[HO^-]$, $[Na^+]$, $[C_6H_5CO_2^-]$, $[C_6H_5COOH]$, il faut donc 5 équations :

➤ **Constante d'acidité :**
$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[C_6H_5COOH]_{eq} \cdot c^0} \quad \text{(a)}$$

➤ **Autoprotolyse de l'eau :**
$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{(c^0)^2} = 10^{-14} \quad \text{(b)}$$

➤ **Conservation de la matière :**
$$[C_6H_5COOH]_i = [C_6H_5COO^-]_{eq} + [C_6H_5COOH]_{eq} \quad \text{(c)}$$

$$[C_6H_5COOH]_i = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 100}{(100 + 20)} = 1,666 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Na^+]_{eq} = \frac{10^{-1} \times 20}{(100 + 20)} = 1,666 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{(d)}$$

➤ **Electroneutralité :**
$$[Na^+]_{eq} + [H_3O^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} + [C_6H_5COO^-]_{eq} \quad \text{(e)}$$

On néglige $[H_3O^+]_{eq}$:

(e) devient $[Na^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} + [C_6H_5COO^-]_{eq}$

(c), (d) et (e) conduisent à :

$$[C_6H_5COO^-]_{eq} + [C_6H_5COOH]_{eq} = 1,666 \cdot 10^{-2}$$

$$[C_6H_5COOH]_{eq} + [HO^-]_{eq} = 1,666 \cdot 10^{-2}$$

donc $[C_6H_5COOH]_{eq} = [HO^-]_{eq}$
 et si on néglige $[HO^-]_{eq}$ dans (e) $\Rightarrow [C_6H_5COO^-]_{eq} = 1,666 \cdot 10^{-2}$

(a) s'écrit : $K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[OH^-]_{eq} \cdot c^0} = \frac{[C_6H_5COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}^2}{K_e}$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C \quad (\text{pH de la base faible } C_6H_5COO^-)$$

$$pH = 7 + 2,1 + 1/2 \log 1,666 \cdot 10^{-2} = \underline{\underline{8,21}}$$

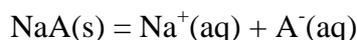
Pour moi toute la démonstration n'est pas demandée : utiliser la formule des base faible directement une fois qu'on a reconnu que c'était une solution de base faible.

Vérification des hypothèses : $pH > 7,6$: on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau
 Calculer $[AH]/C^0 = [OH^-]/C^0 = 10^{8,21-14} / 1,66 \cdot 10^{-2} = 9,7 \cdot 10^{-5}$: la protonation de la base est très faible, les hypothèses sont donc valables.

3. On prépare une solution tampon en mélangeant 50 ml d'une solution 0,07 mol L⁻¹ de benzoate de sodium avec V ml d'une solution d'acide benzoïque 0,1 mol L⁻¹. Le pH de ce mélange est de 5.

Calculer V.

NaA et HA



A⁻ base faible et Na⁺ acide indifférent.

Calcul de V approximatif :

Dans un mélange acide-base conjugués, l'acide AH est peu dissocié et la base A⁻ peu hydrolysée.

Par conséquent à l'équilibre [AH] est voisin de [AH]_{initial} c'est à dire (0,1.V) / (50+V) et [A⁻] est voisin de [A⁻]_{initial} c'est à dire (0,07 × 50) / (50+V).

Donc :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot c^0} = \frac{[A^-]_i \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_i \cdot c^0} = \frac{(0,07 \times 50) \times 10^{-5}}{0,1 \times V}$$

$$pH \approx pK_a - \log \frac{0,1V}{3,5} \approx 4,2 - \log \frac{V}{35}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{V = 5,55 \text{ ml}}}$$

B) Réactions rédox – Piles

1. On réalise la pile P₁ :



La mesure de la force électromotrice (f.é.m.) de cette pile donne - 0,22 V.

a) Ecrire la réaction associée à la pile. Cette réaction est-elle spontanée ou non ?

La réaction associée à la pile est $Pb^{2+}(aq) + H_2 = Pb(s) + 2H^+(aq)$. Elle n'est pas spontanée.

b) Le pont salin est une solution saturée de $K^+ + NO_3^-$. Quel est son rôle ?

Le pont salin permet :

- de fermer le circuit électrique tout en évitant le mélange des deux solutions
- d'assurer la neutralité électrique dans les deux compartiments de la pile.

c) Déterminer le potentiel normal $E^\circ(Pb^{2+}/Pb)$.

$$A \text{ droite : } E_D = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^0}{[Pb^{2+}]}$$

$$E_D = E^\circ(Pb^{2+}/Pb) - 0,09 \text{ V}$$

$$(\text{activité de Pb solide} = 1 ; \text{activité de Pb}^{2+}(\text{aq}) = [Pb^{2+}]/c^0)$$

A gauche : $E_G = 0$ (électrode normale à hydrogène)

$$E_{fem} \text{ de la pile : } E = E^\circ_{(Pb^{2+}/Pb)} - E^\circ_{ESH} = E_D = E^\circ(Pb^{2+}/Pb) - 0,09 \text{ V} = -0,22$$

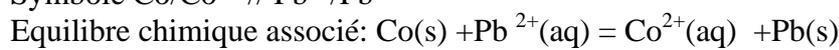
$$E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,22 + 0,09 = -0,13 \text{ V}$$

2. On réalise la pile P_2 en associant les deux couples ox/red suivants :

Co^{2+}/Co à gauche et Pb^{2+}/Pb à droite. On donne: $E^\circ(Co^{2+}/Co) = -0,28V$.

a) Donner l'écriture schématique de la pile P_2 et écrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

Symbole $Co/Co^{2+} // Pb^{2+}/Pb$



b) Faire un schéma de la pile P_2 en précisant la polarité réelle des électrodes, les sens réels de déplacement des électrons et du courant dans le circuit extérieur.

Pôle - : Co

Pôle + : Pb

Sens du courant de Pb vers Co et des électrons de Co vers Pb

c) Calculer K (298 K), constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.

$$f.é.m: E^\circ = E^\circ_{(Pb^{2+}/Pb)} - E^\circ_{(Co^{2+}/Co)} = -0,13 - (-0,28) = 0,15V > 0$$

$$\text{Constante d'équilibre } K = 10^{E^\circ/0,03} = 10^5 > 1$$

d) La concentration initiale de Pb^{2+} est $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et celle de Co^{2+} est C_2 .

Calculer C_2 si la f.é.m est égale à $E = 0,141 \text{ V}$.

$$E_{fém} = E^\circ - 0,03 \log \frac{[Co^{2+}]}{[Pb^{2+}]} \Rightarrow 0,141 = 0,15 - 0,03 \log C_2 / 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow$$

$$0,009 = 0,03 \log C_2 / 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow 0,3 = \log C_2 / 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow C_2 = 1,995 \times 5 \cdot 10^{-2}$$

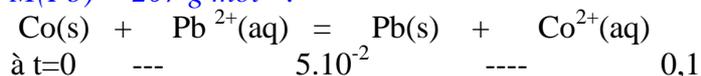
$$C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

e) Déterminer les concentrations de Pb^{2+} et Co^{2+} lorsque la pile cesse de débiter un courant.

On suppose que les 2 solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume $V = 100 \text{ mL}$.

Calculer la variation de la masse de l'électrode de Pb.

$$M(Pb) = 207 \text{ g mol}^{-1}$$



$$\text{à t éq} \quad \text{---} \quad 5 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{éq}} \quad \text{----} \quad 0,1 + \xi_{\text{éq}}$$

$$K = (0,1 + \xi_{\text{éq}}) / (5 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{éq}})$$

Comme K est élevé $\xi_{\text{éq}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$ et $[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,1 + 5 \cdot 10^{-2} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} = \mathbf{0,15 \text{ molL}^{-1}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Co}^{2+}]_{\text{éq}} / K = 0,15 / 10^5 = 1,5 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}}$$

Variation de la masse de Pb:

$$n_{\text{Pb}} = m_{\text{Pb}} / M = \xi_{\text{éq}} \times V \Rightarrow m_{\text{Pb}} = \xi_{\text{éq}} \times V \times M = 5 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} \times 207 = \mathbf{1,035 \text{ g}}$$

Données :

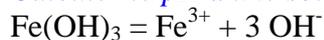
$$2,3 RT/F = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$$

C) Solubilité de l'hydroxyde de Fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3$

1. La solubilité de l'hydroxyde de fer(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, est de $9,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de fer(III).



$$\text{soit } [\text{OH}^-] = 3s = 2,99 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$\text{d'où } \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 4,5.$$

2. Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(III).

$$K_s = 27 s^4 = 2,64 \cdot 10^{-39}$$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 27 s^4 = 2,64 \cdot 10^{-39}$$

$$\mathbf{\underline{\underline{pK_s = 38,6}}}$$

3. Pour quelle valeur de pH observe-t-on la formation d'hydroxyde de fer dans une solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de concentration $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-]^3 = \frac{2,64 \cdot 10^{-39}}{10^{-3}} = 2,64 \cdot 10^{-36} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,38 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(1,38 \cdot 10^{-12}) = 2,1$$