

Examen du 13 décembre 2007

2 heures

Calculatrice type « collège » autorisée - Documents interdits
Préciser votre année sur votre copie.

Exercice I: Oxydo-réduction

On réalise une pile en utilisant :

- une cellule constituée de 250 mL d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse de concentration égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de manganèse.
- une cellule constituée de 250 mL de solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de cuivre.

1. Sans calcul, préciser quel couple doit être placé au pôle positif (compartiment de droite) et au pôle négatif (compartiment de gauche) pour que la f.e.m. de cette pile soit positive. Justifier.

2. Faire un schéma annoté de la pile en précisant : la nature des électrodes et des solutions, la cathode et l'anode, la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et de circulation du courant.

3. Préciser les réactions qui se produisent dans chaque compartiment en précisant s'il s'agit d'une réaction d'oxydation ou de réduction.

4. Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

5. Préciser comment varie au cours du temps :

- a) la force électromotrice de la pile.
- b) les concentrations en Mn^{2+} et Cu^{2+} .

6. Dans le cas où la pile se décharge complètement à 25°C :

- a) Quelle sera la force électromotrice finale de la pile ?
- b) Evaluer la constante d'équilibre K associée à l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile. Conclure.
- c) Quelle sera donc la concentration finale en Mn^{2+} ? Et celle en Cu^{2+} ?
- d) Quelles seront les variations de masse de l'électrode de manganèse et de l'électrode de cuivre entre la pile initiale et la pile usée ?

Données à 25°C :

Potentieux redox standard : Mn^{2+}/Mn : $-1,03 \text{ V}$; Cu^{2+}/Cu : $0,34 \text{ V}$

$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Mn}} = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

TOURNEZ S.V.P.

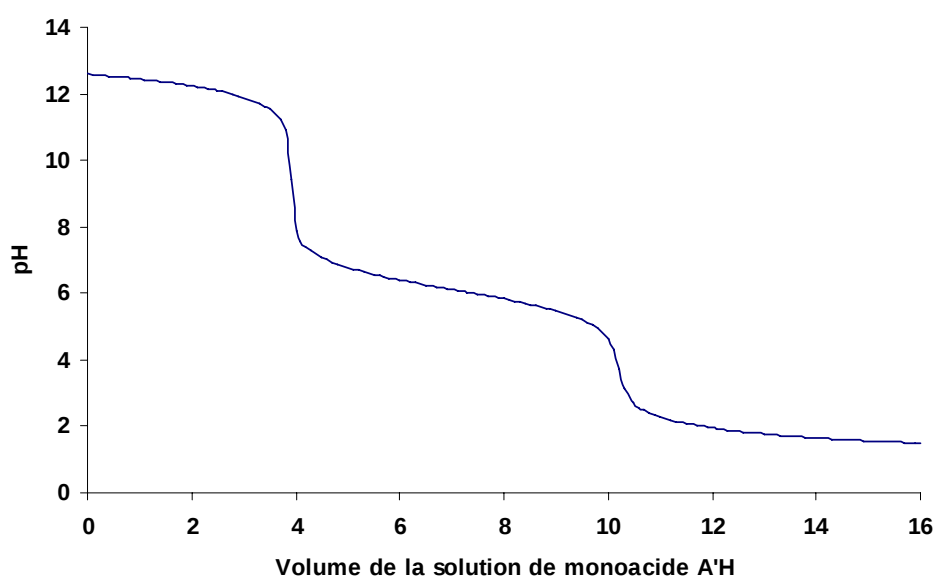
Exercice II : pHmétrie

On fabrique une solution S en dissolvant 8,4 g d'un monoacide faible AH dans 500 mL d'une solution de soude S_0 de concentration C_0 .

Une prise d'essai de 20 mL de cette solution S est prélevée puis est dosée par une solution de monoacide A'H de concentration $C_{A'H}$ égale à 0,2 mol/L. On admettra pour la suite de l'exercice que les réactions entre les espèces acido-basiques présentes dans la solution S et le monoacide A'H sont quantitatives.

L'évolution du pH en fonction de l'ajout de la solution de monoacide A'H est reportée dans la courbe ci-dessous.

**Dosage de 20 mL de la solution S
par la solution de monoacide A'H**



1. Quelle réaction a lieu dans la solution S avant dosage ? Que nous apprend la présence de deux sauts de pH sur les espèces acido-basiques présentes dans la solution S après réaction ? En déduire quelle est l'espèce mise en excès lors de la fabrication de la solution S.
2. Réaliser le schéma du montage utilisé pour tracer la courbe ci-dessus. Quelle opération préliminaire doit-on effectuer avant de mesurer le pH pour que la valeur obtenue soit fiable. Quel type de solution fait intervenir cette opération ?
3. Préciser les réactions de dosage ayant lieu pour V inférieur à V_{eq1} puis pour V compris entre V_{eq1} et V_{eq2} .
4. On obtient les volumes équivalents $V_{eq1} = 3,9$ mL et $V_{eq2} = 10,2$ mL. Décrire brièvement une méthode de construction graphique permettant d'obtenir ces valeurs à partir de la courbe.
5. En utilisant les valeurs des deux volumes équivalents, V_{eq1} et V_{eq2} , déterminer les concentrations des espèces acido-basiques présentes dans la solution S.

6. En déduire le nombre de mole du monoacide faible AH introduit dans la solution de soude S_0 puis calculer sa masse molaire.

Données à 25 °C :

$pK_e = 14$.

Exercice III : précipitation / pHmétrie

L'acétate d'argent, CH_3CO_2Ag , est un sel peu soluble dans l'eau dont la constante de solubilité K_s est égale à $2 \cdot 10^{-3}$. L'acide acétique, CH_3CO_2H , est un acide faible de constante d'acidité K_a égale à $10^{-4,8}$.

1. Donner l'équation de réaction associée à la constante de solubilité de l'acétate d'argent.
2. Déterminer les concentrations maximales en Ag^+ et en $CH_3CO_2^-$ dans une solution saturée d'acétate d'argent. On négligera dans cette question la réaction de protonation de $CH_3CO_2^-$ c'est-à-dire la concentration en CH_3CO_2H .
3. On fabrique une solution S en introduisant, sans variation de volume, $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles d'acétate d'argent dans 50,0 mL d'eau pure. La solution S est elle saturée ?
4. $CH_3CO_2^-$ est une base faible qui va donc réagir avec l'eau. Ecrire la réaction correspondante.
5. Calculer, à l'aide la formule d'approximation usuelle adaptée et en vérifiant vos hypothèses, le pH de la solution S.
6. On ajoute sans variation de volume un acide fort. Ecrire l'équation de réaction entre CH_3CO_2Ag et cet acide fort. Calculer sa constante.
7. Que pouvez conclure quant à l'effet du pH sur la solubilité de l'acétate d'argent s ? Justifier.

Données à 25 °C :

$pK_e = 14$.