

Examen du 6 septembre 2006

2 heures

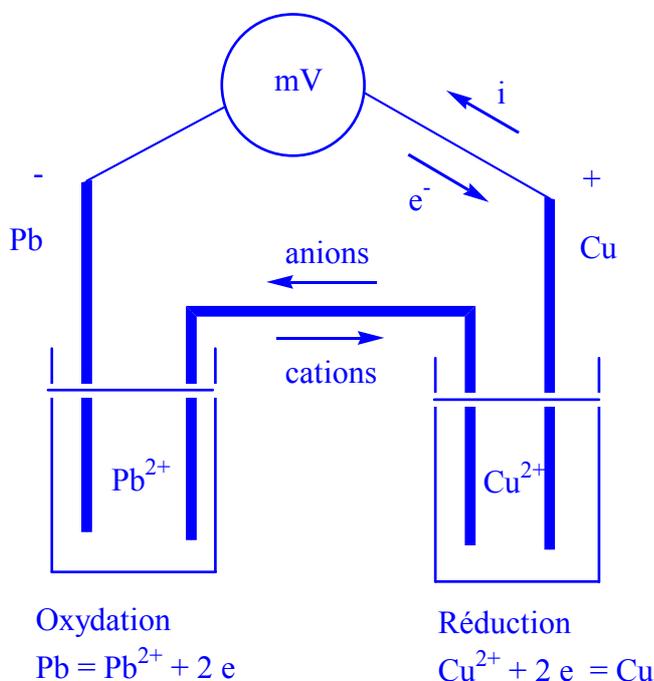
CORRIGE

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

Exercice I: oxydo-réduction

On souhaite réaliser la pile suivante. Le compartiment de droite de la pile est constitué d'une électrode de cuivre (Cu solide) plongeant dans une solution contenant des ions Cu^{2+} . Le compartiment de gauche est constitué d'une électrode de plomb (Pb solide), plongeant dans une solution contenant Pb^{2+} .

1. Faire un schéma de la pile décrite ci-dessus. Placer le sens de déplacement du courant, le sens de déplacement des électrons, l'anode, la cathode et écrire sous chaque compartiment la demi équation rédox se produisant.



2. Les deux compartiments contiennent chacun $2,0 \cdot 10^{-1}$ litre de solution de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en cations. Quel est le potentiel initial à chaque électrode avant que la pile ne débite ? Calculer la FEM de la pile.

$$E_{\text{Pb}} = E^{\circ}_{\text{Pb}} + 0,03 \cdot \log(0,01) = -0,13 - 0,06 = -0,15 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} + 0,03 \cdot \log(0,01) = 0,35 - 0,02 = 0,33 \text{ V}$$

$$E_{\text{fem}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Pb}} = 0,33 - (-0,15) = 0,48 \text{ V}$$

3. Ecrire l'équation bilan de la réaction redox. Calculer la constante de l'équilibre associé. La réaction est-elle totale ?



A l'équilibre, $f_{\text{em}} = 0$.

$$E_{\text{fem}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Pb}} = 0 = E^{\circ}_{\text{Cu}} + 0,03 \cdot \log([\text{Cu}^{2+}]) - [E^{\circ}_{\text{Pb}} + 0,03 \cdot \log([\text{Pb}^{2+}])]$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Pb}} = 0,03 \cdot \log([\text{Pb}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]) = 0,03 \cdot \log(K)$$

$$K = 10^{0,48/0,03} = 10^{16}$$

4. On fait débiter la pile jusqu'à ce que la concentration à l'électrode de cuivre soit de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Cu^{2+} . Quel est l'avancement de la réaction redox associée à cette pile à ce moment ? La pile est-elle usée ?

	Cu^{2+}	+	Pb	=	Pb^{2+}	+	Cu
Nb mol Ini	$2 \cdot 10^{-3}$		excès		$2 \cdot 10^{-3}$		Excès
Nb mol Fin	$5 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-3} - \xi$		excès		$2 \cdot 10^{-3} + \xi$		Excès

On trouve $\xi = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{\text{Pb}^{2+}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La fem est alors de $E = 0,48 + 0,03 \cdot \log(0,5/3,5) = 0,48 - 0,025 = 0,45 \text{ V}$

La fem n'est pas nulle, la pile n'est pas usée .

5. Quelle est la masse perdue par l'autre électrode ? Et la concentration finale de la solution de Pb^{2+} ?

On a convertit $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Pb soit une masse de 0,160 g

La concentration finale en Pb^{2+} est de $3,5 \cdot 10^{-3} / 0,2 = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,35 \text{ V}$$

$$M(\text{Pb}) = 106,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{On prendra } \frac{RT}{n.F} \cdot \ln = \frac{0,06}{n} \cdot \log$$

.../...

Exercice II: Précipitation

Lors du retraitement des eaux usées, il est intéressant de récupérer certains ions pour recycler les métaux. L'analyse d'un flacon a montré la présence de cations métalliques Cu^{2+} et Co^{2+} que l'on souhaite séparer. On utilise pour cela la précipitation des hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\text{pK}_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 18,8$) et $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($\text{pK}_s(\text{Co}(\text{OH})_2) = 14,8$)

1. Une première analyse a donné une concentration de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} .
 - a. Ecrire l'équation de dissolution de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
 - b. A quel pH les ions Cu^{2+} du flacon vont-ils précipiter ?

$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^{-}_{(aq)} : \text{K}_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$
Il y a précipitation quand $[\text{OH}^{-}] = (\text{K}_s / [\text{Cu}^{2+}])^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
Le pH est alors de 7,1

2. Le précipité de Co^{2+} apparaît à $\text{pH}=9,3$.
 - a. Quelle est la concentration en Co^{2+} ?
 - b. A ce pH quelle est la concentration en ion Cu^{2+} restant en solution ?
 - c. A quel pourcentage de la concentration initiale en Cu^{2+} cela correspond-il ?

$[\text{Co}^{2+}] = 10^{-14,8} / (10^{-14+9,3})^2 = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-18,8} / (10^{-14+9,3})^2 = 3,98 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
La quasi-totalité de Cu^{2+} a précipité :
 $p = 100 \cdot 3,98 \cdot 10^{-10} / 1,0 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-3} \%$

3. Ce précipité est séparé de la solution. On souhaite ensuite récupérer les ions Co^{2+} . A quel pH faut-il se placer pour récupérer plus de 99% des ions Co^{2+} initialement présents en solution ?

$[\text{Co}^{2+}] = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$
soit $[\text{OH}^{-}] = (\text{K}_s / [\text{Co}^{2+}])^{1/2} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
on doit se placer à $\text{pH} = 10,3$.

Exercice III: pHmétrie

On dispose de trois solutions : une d'acide chlorhydrique HCl de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, une de soude NaOH de concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de phénol, monoacide noté AH ($\text{pK}_a(\text{AH}/\text{A}^-) = 9,8$). Soit α le coefficient de dissociation de l'acide.

1. On réalise une solution de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en phénol.
 - a. Quel est le pH de la solution ?
 - b. Que vaut le coefficient de dissociation α de cet acide ?
 - c. Les approximations usuelles sont-elles bien vérifiées ?

$\text{pH} = 0,5 \cdot (9,89 - \log(0,01)) = 5,9$
 $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] / C = 10^{-5,9} / 0,01 = 1,26 \cdot 10^{-4}$
oui, le coefficient de dissociation est faible, et $\text{pH} < 6$, donc toutes les approximations usuelles sont vérifiées.

2. A l'aide de ces solutions et d'eau distillée, on veut réaliser 1 litre d'une solution tampon T_1 de $\text{pH} = 9$ et de concentration totale en espèce A égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Quel volume de solution de phénol doit-on utiliser ?
 - Doit-on utiliser la soude ou l'acide chlorhydrique ? Quel volume faut-il en mettre ?

On va diluer 5 fois, on doit donc prendre $V_A = 200 \text{ mL}$ de la solution de phénol.

On doit ajouter de la soude pour avoir un mélange de phénol et phénolate
 $\text{pH} = \text{pK}_A + \log([A^-]/[AH])$ donc on doit avoir $[A^-]/[AH] = 10^{9-9,8} = 0,16 = R$

$$[A^-] = V_{\text{soude}} \cdot C_{\text{soude}} / V_{\text{tot}} \quad [AH] = (V_A \cdot C_A - V_{\text{soude}} \cdot C_{\text{soud}}) / V_{\text{tot}}$$

$$R = [A^-]/[AH] = V_{\text{soude}} \cdot C_{\text{soude}} / (V_A \cdot C_A - V_{\text{soude}} \cdot C_{\text{soud}})$$

$$V_{\text{soude}} = (R / (1+R)) \cdot V_A \cdot C_A / C_{\text{soude}} = 69,0 \text{ mL}$$

3. On dilue le tampon ainsi obtenu pour faire 1 litre de solution tampon T_2 de concentration totale en A égale à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Préciser le protocole utilisé.
 - Quel sera le pH de la solution tampon T_2 ?

Prélever 100 mL de la solution T_1 à la pipette graduée. Les placer dans une fiole jaugée et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Agiter.

$\text{pH}_{T_2} = 9$: pas de changement du rapport $[A^-]/[AH]$ par dilution.