

Examen du 28 mai 2008

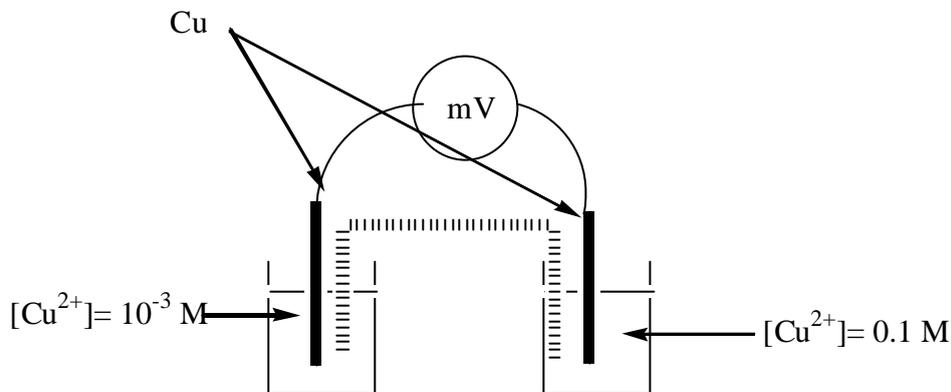
2 heures

*Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits
Préciser votre parcours sur votre copie.*

Exercice I : Oxydo-réduction

On réalise à 25°C une pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 250 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre CuSO_4 , l'une de concentration C_1 égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (compartiment de droite), l'autre de concentration C_2 égale à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (compartiment de gauche).

1. Faire un schéma annoté de la pile.

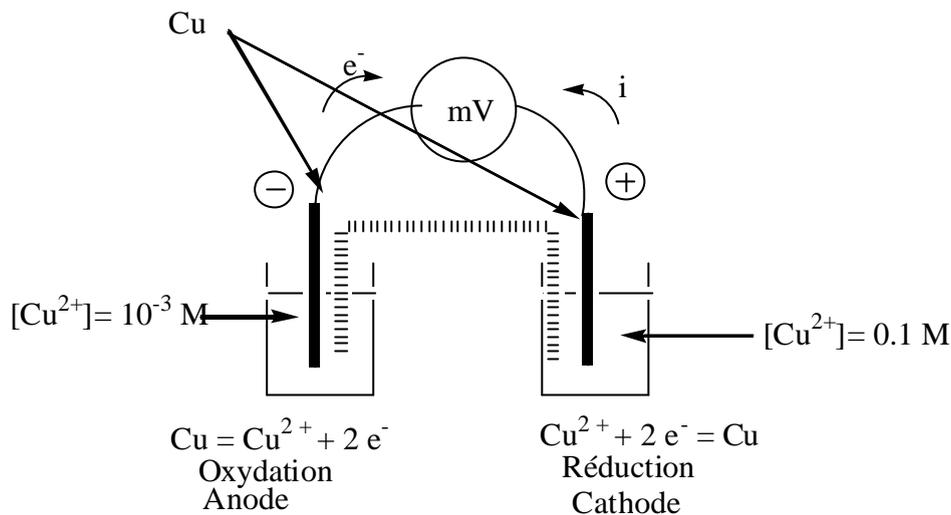


Ne mettre des points que si droite et gauche respectées et que mV ou mA au milieu ainsi que pont salin présent.

2. Donner l'expression littérale des potentiels de Nernst à chaque électrode et calculer leurs valeurs initiales. En déduire la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et de circulation du courant. En déduire les réactions qui se produisent dans chaque compartiment en précisant s'il s'agit d'une réaction d'oxydation ou de réduction. Préciser quelle est la cathode et quelle est l'anode.

$$E_D = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \cdot \log C_1 = 0,31 \text{ V}$$

$$E_G = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \cdot \log C_2 = 0,25 \text{ V}$$



3. Donner l'expression littérale de la force électromotrice de cette pile. Dépend-elle du potentiel standard ? De quoi dépend-elle uniquement ? Comment nomme-t-on ce type de pile ? Donner le diagramme symbolique représentant cette pile.

$$E_{em} = E_D - E_G = E_+ - E_- = 0,03 \cdot \log(C_1/C_2) = 0,06 \text{ V}$$

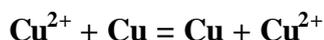
Elle ne dépend que des concentrations : c'est une pile de concentration



Ne pas mettre les points si les concentrations ne sont pas précisées dans les compartiments.

4. En utilisant les réponses de la question 2 :

a) Préciser l'équation bilan de la réaction dont la pile est le siège.



b) Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette équation. La calculer.

$$K = [\text{Cu}^{2+}]_{G,eq} / [\text{Cu}^{2+}]_{D,eq} = 1$$

c) En utilisant l'avancement ξ de la réaction, déterminer la concentration en Cu^{2+} dans les deux compartiments lorsque la pile ne débite plus.

$$[\text{Cu}^{2+}]_G = C_2 + x/V$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_D = C_1 - x/V$$

$$\text{à l'équilibre } C_2 + x/V = C_1 - x/V$$

$$\text{soit } x_{eq} = V \cdot (C_1 - C_2) / 2 = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Et } [\text{Cu}^{2+}]_{G,eq} = [\text{Cu}^{2+}]_{D,eq} = C_1 - x_{eq} / V = 5,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. On réalise à 25°C une nouvelle pile en conservant le même compartiment de droite (fil de cuivre trempant dans 250 mL de sulfate de cuivre de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et en utilisant pour le compartiment de gauche un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 250 \text{ mL}$ de solution de pH fixé à 9,0 en équilibre avec de la poudre d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La force électromotrice initiale de cette nouvelle pile est de 0,24 V.

a) Quelle est la valeur de la concentration en ion Cu^{2+} dans le compartiment de gauche ?

$$E_m = E_D - E_G = E_+ - E_- = 0,03 \cdot \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_D}{[\text{Cu}^{2+}]_G}\right)$$

$$\text{Soit } [\text{Cu}^{2+}]_G = [\text{Cu}^{2+}]_D \cdot 10^{-(E_m/0,03)} = 0,1 \cdot 10^{-8} = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

b) Donner l'expression littérale de la constante de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

c) En utilisant le pH imposé et la concentration en Cu^{2+} calculée, en déduire la valeur de la constante de solubilité.

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-9} \cdot (10^{-14+9})^2 = 10^{-19}$$

6. Dans quel sens évoluerait la force électromotrice si on utilisait cette fois une solution imposant un pH de 7,0 dans le compartiment de gauche ? Justifier.

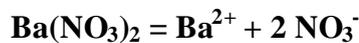
On diminue le pH, on diminue donc la concentration en OH^- , ce qui conduit à augmenter la concentration en Cu^{2+} pour que le pK_S reste vérifié : on va donc augmenter le potentiel de l'électrode de gauche ce qui DIMINUE la fem.

Données à 25°C : Potentiel redox standard du couple Cu^{2+}/Cu : 0,34 V ; $2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$

Exercice II : Précipitation

A 25°C, la solubilité du nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ est égale à 0,34 mol.L⁻¹.

1. Donner l'équation de réaction associée à la constante de solubilité K_S du nitrate de baryum. Exprimer cette constante en fonction des concentrations en Ba^{2+} et en NO_3^- puis la calculer.



$$K_S = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{eq}}^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,34 \text{ mol/L et } [\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 0,34 = 0,68 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{soit } K_S = 0,16 \text{ et } pK_S = 0,8$$

mettre aussi les points pour une application directe de $K_S = 4s^3$

2. On prépare une solution A en mélangeant 30 mL d'une solution de nitrate de baryum de concentration égale à $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 de concentration 1,0 mol.L⁻¹.

a) Calculer dans cette solution les concentrations de Ba^{2+} et NO_3^- .

En absence de réaction, les concentrations varient du fait du mélange et de la dilution.

On a alors :

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} = 0,25 \cdot 30 / (30+10) = 0,1875 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = (2 \cdot 0,25 \cdot 30 + 1,0 \cdot 10) / (30+10) = 0,625 \text{ mol/L}$$

b) Justifier par le calcul l'absence de précipitation.

**Dans ces conditions, on trouve $Q = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}}^2 = 0,1875 \cdot 0,625^2 = 0,073 < K = 0,16$
 $Q < K$ signifie que la réaction de dissolution se déplace vers la droite, cad qu'il n'y a pas de précipitation**

3. On prépare maintenant une solution B en mélangeant 30 mL d'une solution de nitrate de baryum de concentration égale à $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution de nitrate de potassium KNO_3 de concentration $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Après agitation et filtration, on recueille 1,13 g de précipité.

a) Quelle est la nature de ce précipité ? Justifier sa formation par le calcul.

En absence de réaction, les concentrations varient du fait du mélange et de la dilution.

On a alors :

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} = 0,25 \cdot 30 / (30+10) = 0,1875 \text{ mol/L} \quad [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = (2 \cdot 0,25 \cdot 30 + 5 \cdot 0,10) / (30+10) = 1,625 \text{ mol/L}$$

Dans ces conditions, on trouve $Q = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}}^2 = 0,1875 \cdot 1,625^2 = 0,4951 > K = 0,16$

$Q > K$ signifie que la réaction de dissolution se déplace vers la gauche, cad qu'il y a précipitation

b) Calculer les concentrations de Ba^{2+} , NO_3^- et K^+ dans la solution B à l'équilibre.

Il n'y a pas de précipitation de K^+ : sa concentration est conservée :

$$[\text{K}^+] = 5 \cdot 10 / 40 = 1,25 \text{ mol/L}$$

On obtient 1.13 g de précipité soit $n = 1,13 / 261,35 = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Soit $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} - n/V = 0,2625 - 0,00432 / 0,040 = 0,08 \text{ mol/L}$

Et $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} - 2 \cdot n/V = 1,625 - 2 \cdot 0,00432 / 0,040 = 1,41 \text{ mol/L}$

c) Combien aurait-on dû ajouter d'eau à la solution B avant filtration pour faire disparaître complètement le précipité ?

Quand on aura dissout tout le précipité, $[\text{Ba}^{2+}] = n(\text{Ba}^{2+})_{\text{ini}} / V_{\text{fin}} = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{ini}} / V_{\text{fin}}$ et $[\text{NO}_3^-] = n(\text{NO}_3^-)_{\text{ini}} / V_{\text{fin}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{ini}} / V_{\text{fin}}$

Et $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^2 = K_S = 0,16 = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{ini}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}}^2 \cdot V_{\text{ini}}^3 / V_{\text{fin}}^3$

$K = Q \cdot (V_{\text{ini}} / V_{\text{fin}})^3 = 0,4951 \cdot (40 / V_{\text{fin}})^3$

$V_{\text{fin}} = (Q/K)^{1/3} \cdot V_{\text{ini}} = (0,4951 / 0,16)^{1/3} \cdot 40 = 58,3 \text{ mL}$

Il faut donc ajouter 18,3 mL d'eau.

Données à 25°C : Masse molaire de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: $261,35 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice III : pHmétrie

1. Calculer, en justifiant vos approximations, le pH d'une solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 de concentration égale à $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution S_1).

$$\text{pH} = -\log C = -\log (0,024) = 1,62$$

On a bien $\text{pH} < 6$: on peut effectivement négliger l'autoprotolyse de l'eau.

2. Calculer, en justifiant vos approximations, le pH d'une solution aqueuse d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution S_2).

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (4,8 - \log 0,01) = 3,4$$

On a bien $\text{pH} < 6$: on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau

On a bien $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$: on est dans le domaine de prédominance de l'acide et on peut négliger sa dissociation.

3. On mélange un volume V_1 de la solution S_1 avec un volume V_2 de la solution S_2 , puis le volume total est complété à 100 mL par de l'eau distillée. On obtient ainsi la solution S de concentration C_1 en acide nitrique et de concentration C_2 en acide acétique. Préciser le nom de l'élément de verrerie utilisé pour compléter à 100 mL le volume de la solution S .

On doit utiliser une fiole jaugée et compléter celle-ci au trait de jauge.

4. On réalise le dosage de $V_S = (20 \pm 0,05)$ mL de la solution S par une solution de soude de concentration C_B égale à $(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Détailler les rinçages et méthodes de prélèvement pour réaliser ce dosage.

Rincer la burette à l'eau puis à la soude. La remplir et faire le zéro.

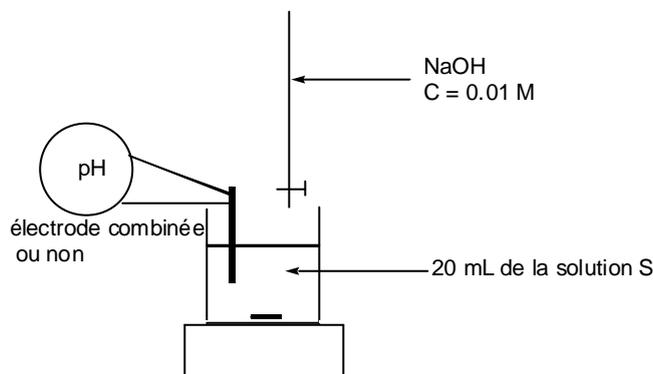
Préparer un bécher de dosage en le rinçant avec de l'eau distillée.

Rincer un bécher de prélèvement avec de l'eau et la solution S . Le remplir en partie avec la solution S . Rincer une pipette jaugée avec de l'eau et la solution S prélevée dans le bécher de prélèvement. Remplir au-delà du trait de jauge avec une propipette, rejeter l'excès dans la poubelle pour faire le zéro au trait de jauge.

Verser la solution S dans le bécher de dosage en s'arrêtant au deuxième trait de jauge.

Rejeter le reste de solution de la pipette dans la poubelle.

5. L'évolution du pH en fonction de l'ajout de la solution de soude est suivie par pHmètrie. Réaliser le schéma du montage utilisé. Quel réglage doit-on effectuer avant de mesurer le pH pour que la valeur obtenue soit fiable ? Quel type de solution faut-il utiliser pour cette opération ?



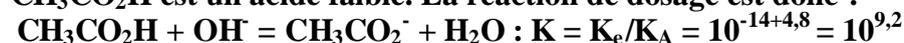
Il faut préalablement étalonner le pHmètre . On utilise pour cela des solutions tampons.

6. Ecrire les deux équations correspondant aux réactions mises en jeu lors de ce dosage. Calculer les constantes d'équilibre associées. Ces réactions sont-elles quantitatives ? A partir des valeurs obtenues, déduire quelle est l'espèce dosée à la première équivalence (volume noté V_{eq1}) et celle dosée entre la première et la deuxième équivalence (on notera V_{eq2} le deuxième volume équivalent).

HNO_3 est un acide fort. La réaction de dosage est donc



$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide faible. La réaction de dosage est donc :



Les deux constantes sont très grandes : les deux réactions sont quantitatives.

La constante dans le cas de HNO_3 est plus grande : on dose d'abord HNO_3 avant la première équivalence puis on dose $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ entre la première et la deuxième équivalence.

7. Quelles sont les espèces acido-basiques présentes en solution pour un ajout de soude correspondant au milieu entre les deux équivalences, soit un volume ajouté égal à $(V_{\text{eq1}} + V_{\text{eq2}})/2$? Comment nomme-t-on une telle solution ? Calculer la valeur du pH. Expliquer pourquoi il n'a pas été possible de déterminer V_{eq1} avec une bonne précision. Vous pourrez pour vous aider tracer l'allure de la courbe de dosage.

On a passé la première équivalence : il ne reste plus de HNO_3 , il ne reste que NO_3^- qui est une espèce indifférente (base conjuguée d'un acide fort). On est avant la deuxième équivalence : il reste du $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ mais on a commencé à former CH_3CO_2^- . On est donc dans la zone de mélange de l'acide faible $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de sa base conjuguée CH_3CO_2^- : c'est donc un mélange tampon. Si on est pile entre les deux équivalences, on a alors $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ soit $\text{pH} = \text{pK}_A = 4,8$.

Le pH est alors faible, et donc proche de celui de dosage d'un acide fort : il n'y a donc pas de saut de pH marqué entre les deux équivalences, on ne peut pas le voir correctement.

8. Un premier saut de pH est observé pour un volume de soude $V_{\text{eq1}} = (9,6 \pm 0,3)$ mL. Un second saut de pH est observé pour un volume de soude V_{eq2} égal à $(15,60 \pm 0,05)$ mL.
a) En utilisant le premier volume équivalent, en déduire des concentrations (C_1 ou C_2) avec sa précision.

Le premier volume équivalent correspond au dosage de HNO_3 , il permettra donc de calculer C_1 .

$$C_1 \cdot V_S = C_B \cdot V_{\text{eq1}} \text{ soit } C_1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$DC_1/C_1 = DV_S/V_S + DC_B/C_B + DV_{\text{eq1}}/V_{\text{eq1}} = 0,05/20 + 0,02/1 + 0,3/9,6 = 2,5 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-2} = 5,35 \cdot 10^{-2}$$

L'erreur relative est de 5,35% soit une erreur absolue majorée de $0,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

On a donc $C_1 = (4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ mol/L

- b) Quelle valeur de concentration peut-on obtenir directement en utilisant la deuxième équivalence ? Quelle est alors la précision obtenue ?

Le deuxième volume équivalent permet de mesurer la quantité totale d'acide soit

$$C_1 + C_2 = C_T$$

$$C_T \cdot V_S = C_B \cdot V_{\text{eq2}} \text{ soit } C_T = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$DC_T/C_T = DV_S/V_S + DC_B/C_B + DV_{\text{eq1}}/V_{\text{eq1}} = 0,05/20 + 0,02/1 + 0,05/15,6 = 2,5 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-2} + 3,2 \cdot 10^{-3} = 2,57 \cdot 10^{-2}$$

L'erreur relative est de 2,6% soit une erreur absolue majorée de $0,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

On a donc $C_T = (7,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ mol/L

- c) En déduire la concentration manquante (C_1 ou C_2).

$$C_2 = C_T - C_1 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

9. Calculer les valeurs de V_1 et V_2 .

En écrivant la conservation du nombre de moles de HNO_3 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ lors du mélange et de la dilution pour faire C, on obtient :

$$C_2 \cdot 100 = C_{2,\text{ini}} \cdot V_2 \text{ soit } V_2 = 30,0 \text{ mL}$$

$$C_1 \cdot 100 = C_{1,\text{ini}} \cdot V_1 \text{ soit } V_1 = 20,0 \text{ mL}$$

Données à 25°C : $\text{pK}_e = 14$; $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$