

Examen du 28 mai 2008

2 heures

Calculatrice type « collège » 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.
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.
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.
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.
 - 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.
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 ?
 - b) Donner l'expression littérale de la constante de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
 - c) En utilisant le pH imposé et la concentration en Cu^{2+} calculée, en déduire la valeur de la constante de solubilité.
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.

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 $0,34 \text{ mol.L}^{-1}$.

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.

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 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Calculer dans cette solution les concentrations de Ba^{2+} et NO_3^- .
 - b) Justifier par le calcul l'absence 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.
 - b) Calculer les concentrations de Ba^{2+} , NO_3^- et K^+ dans la solution B à l'équilibre.
 - c) Combien aurait-on dû ajouter d'eau à la solution B avant filtration pour faire disparaître complètement le précipité ?

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).
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).
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.
4. On réalise le dosage de $V_S = (20 \pm 0,05) \text{ mL}$ de la solution S par une solution de soude de concentration C_B égale à $(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Détailler les rinçages et méthodes de prélèvement pour réaliser ce dosage.
5. L'évolution du pH en fonction de l'ajout de la solution de soude est suivie par pHmétrie. 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 ?
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 $V_{\text{eq}1}$) et celle dosée entre la première et la deuxième équivalence (on notera $V_{\text{eq}2}$ le deuxième volume équivalent).
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 $(V_{\text{eq}1} + V_{\text{eq}2})/2$? Comment nomme-t-on une telle solution ? Calculer la valeur du pH. Expliquer pourquoi il n'a pas été possible de déterminer $V_{\text{eq}1}$ avec une bonne précision. Vous pourrez pour vous aider tracer l'allure de la courbe de dosage.
8. Un premier saut de pH est observé pour un volume de soude $V_{\text{eq}1} = (9,6 \pm 0,3) \text{ mL}$. Un second saut de pH est observé pour un volume de soude $V_{\text{eq}2}$ égal à $(15,60 \pm 0,05) \text{ mL}$.
 - a) En utilisant le premier volume équivalent, en déduire une des concentrations (C_1 ou C_2) avec sa précision.
 - b) Quelle valeur de concentration peut-on obtenir directement en utilisant la deuxième équivalence ? Quelle est alors la précision obtenue ?
 - c) En déduire la concentration manquante (C_1 ou C_2).
9. Calculer les valeurs de V_1 et V_2 .

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