

**Examen du 15 janvier 2008**  
**2 heures**

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

**I/ Oxydo-réduction : le cuivre et ses cations**

Le cuivre se trouve dans la nature comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  et Cu métallique. On considère ainsi les deux couples :

Couple 1 :  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ . ( $E^\circ=0,52$  V)

Couple 2 :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ( $E^\circ=0,17$  V)

- 1- Ecrire les demi-équations pour chacun des couples et l'expression des potentiels standard  $E_1$  et  $E_2$  associés à chacun de ces couples.
- 2- Donner l'équation bilan de la réaction obtenue par réaction du réducteur du couple 2 avec l'oxydant du couple 1.
- 3- Donner la formule littérale et évaluer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 4- Conclure quant à l'espèce la plus oxydante en justifiant votre réponse.
- 5- On dispose de  $1,0 \cdot 10^{-1}$  L de solution contenant initialement des ions  $\text{Cu}^+$  à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-2}$  molL<sup>-1</sup>. Donner la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution et la masse de Cu métallique formé une fois atteint l'équilibre ( $M_{\text{Cu}} = 63,54$  g mol<sup>-1</sup>). On fera pour cela l'hypothèse, que l'on vérifiera ensuite, que la réaction est quasi-totale dans l'un des deux sens.

**II/ Précipitation et potentiométrie.**

Le carbonate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est un sel peu soluble ( $\text{p}K_s = 11,1$ ) alors que le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  et le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont eux très solubles (on les considérera de solubilité illimitée).

On dispose de deux solutions :

Solution (1) de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>,

Solution (2) de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>.

- 1- Donner l'expression littérale du potentiel standard d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions  $\text{Ag}^+$ .
- 2- On mélange  $5,0 \cdot 10^{-1}$  L de la solution (1) et  $5,0 \cdot 10^{-1}$  L de la solution (2) : on obtient la solution (3).
  - a- Faire le bilan des concentrations des espèces en présence dans la solution (3) *avant* réaction (on prendra soin de tenir compte de la dilution due au mélange des deux solutions).
  - b- Montrer que l'on observe la formation d'un précipité. Comment nomme-t-on la solution obtenue ?
  - c- Calculer les concentrations suivantes à l'équilibre:  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Pour cela on pourra considérer que la réaction de précipitation est totale et il n'est pas demander de vérifier cette hypothèse.
  - d- Donner l'expression littérale en fonction de  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ , de  $K_s$ , de  $C_1$  et de  $C_2$  du potentiel standard d'une électrode d'argent plongeant dans ce mélange.
- 3- On fabrique une pile en utilisant un litre de la solution (1) et la solution (3).
  - a- Préciser à quel pôle doit être placée chacune des solutions pour que la f.e.m. de la pile soit positive. Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

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

### III/ pH METRIE

L'acide ascorbique est un diacide que l'on notera  $\text{AscH}_2$ , composant principal de la vitamine C (la masse molaire de  $\text{AscH}_2$  est de  $176 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Les  $\text{pK}_a$  correspondant aux deux acidités de ce couple sont :

$$\text{pK}_A(\text{AscH}_2/\text{AscH}^-) = 4,3$$

$$\text{pK}_A(\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,7$$

1- On étudie le dosage pHmétrique de 10 mL de solution d'acide ascorbique de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de soude de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- a- Représenter schématiquement le montage utilisé pour ce dosage.
- b- Ecrire les réactions du dosage de ce di-acide par la soude.
- c- Quelle relation doit-on obtenir entre les deux volumes équivalents ? Quelles sont leurs valeurs ?
- d- En considérant que les deux acidités se comportent comme des acidités faibles séparées, quel sera le pH à la première demi-équivalence ? à la deuxième demi-équivalence ?
- e- Quelle sera la concentration en  $\text{OH}^-$  pour un volume égal à trois fois le premier volume équivalent ? En déduire le pH de la solution à ce point.
- f- Combien de sauts de pH va-t-on observer ?
- g- Tracer schématiquement la courbe de titrage de 10 mL de solution  $S_0$  par la solution de NaOH (on fera apparaître les points remarquables de cette courbe).
- h- En déduire quel indicateur coloré peut être utilisé pour réaliser ce dosage par une méthode colorimétrique.

Nom usuel	$\text{pK}_a(298)$	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
hélianthine	3,5	3,0 - 4,5	rouge	jaune
rouge de méthyle	5,0	4,2 - 6,3	rouge	jaune
BBT	7,1	6,0 - 7,6	jaune	bleu

2- Un comprimé de vitamine C est dissous dans 50 mL d'eau : soit  $S_1$  la solution obtenue. On réalise le dosage colorimétrique de  $(10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$  de  $S_1$  par pHmétrie par une solution de soude de concentration  $(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le changement de couleur est obtenu pour un volume de  $(14,20 \pm 0,05) \text{ mL}$  de soude versé.

- a- Calculer la concentration de la solution.
- b- Calculer l'incertitude sur cette valeur et donner la concentration en utilisant la notation usuelle.
- c- Quelle est la masse d'acide ascorbique présente dans ce comprimé de vitamine C ?

4- On ajoute à 50 mL de la solution  $S_1$ , 100 mL d'une solution d'hydrogénéoascorbate de sodium  $\text{NaAscH}$  (sel considéré comme totalement soluble). Après mélange on obtient une solution  $S_2$  dont le pH est égal à 4,3.

- a- Comment nomme-t-on une solution telle que la solution  $S_2$  ?
- b- Quelles sont les concentrations relatives en  $\text{AscH}_2$  et  $\text{AscH}^-$  dans la solution  $S_2$  ?
- c- En déduire le nombre de moles de  $\text{AscH}^-$  introduites en solution.
- d- Quelle est la concentration de la solution d'hydrogénéoascorbate de sodium  $\text{NaAscH}$  utilisée ?