

Examen du 15 janvier 2008

2 heures

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

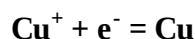
I/ Oxydo-réduction : le cuivre et ses cations

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

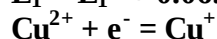
Couple 1 : Cu^+/Cu . ($E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$)

Couple 2 : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E_2^\circ = 0,17 \text{ V}$)

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.



$$E_1 = E_1^\circ + 0.06 \cdot \log[\text{Cu}^+]$$



$$E_2 = E_2^\circ + 0.06 \cdot \log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$$

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.

$$K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$$

Obtenue pour

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^\circ + 0.06 \cdot \log[\text{Cu}^+] = E_2^\circ + 0.06 \cdot \log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = 0.06 \cdot \log K$$

$$K = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0.06} = 10^{5.83} = 6.8 \cdot 10^5$$

4- Conclure quant à l'espèce la plus oxydante en justifiant votre réponse..

La constante de réaction est supérieure à 1 : on a fait réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort : Cu^+ est un oxydant plus fort que Cu^{2+} .

5- On dispose de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ L}$ de solution contenant initialement des ions Cu^+ à la concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Donner la concentration des ions Cu^{2+} en solution et la masse de Cu métallique formé une fois atteint l'équilibre ($M_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g mol}^{-1}$). On fera pour cela l'hypothèse, que l'on vérifiera ensuite, que la réaction est quasi-totale dans l'un des deux sens.

moles	2 Cu^+	$=$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$
ini	10^{-3}		0. 0.
Eq	$10^{-3} - 2.x$		x x
Totale	2e		5.10^{-4} 5.10^{-4}

La constante est très grande : on fait l'hypothèse que la réaction est complète, et qu'il ne reste que très peu de Cu^+ (2.e)

$x = 0,5.10^{-3} \text{ mol}$, soit $[\text{Cu}^{2+}] = x/V = 0,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$ soit $[\text{Cu}^+] = (K/[\text{Cu}^{2+}])^{0,5} = (0,005/6,8.10^5)^{0,5} = 8,5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

On doit vérifier l'hypothèse : $e \ll 2,5.10^{-4} \text{ mol}$

Or $e = [\text{Cu}^+].V = 8,5.10^{-6} \text{ mol} \ll 2,5.10^{-4} \text{ mol}$: l'hypothèse est donc vérifiée.

On a alors $m(\text{Cu}) = 0,5.10^{-3}.63,54 = 31,8.10^{-3} \text{ g}$

II/ Précipitation et potentiométrie.

Le carbonate d'argent Ag_2CO_3 est un sel peu soluble ($\text{pK}_s = 11,1$) alors que le nitrate d'argent AgNO_3 et le carbonate de sodium Na_2CO_3 sont eux très solubles (on les considérera de solubilité illimitée).

On dispose de deux solutions :

Solution (1) de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C_1 = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,

Solution (2) de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $C_2 = 1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1- Donner l'expression littérale du potentiel standard d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ .

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06.\log[\text{Ag}^+]$$

2- On mélange $5,0.10^{-1} \text{ L}$ de la solution (1) et $5,0.10^{-1} \text{ L}$ 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).

$$[\text{Ag}^+]_{\text{ini}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = 0,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 0,5.C_1 ;$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ini}} = 0,5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = 0,5.C_2 ; [\text{Na}^+]_{\text{ini}} = 1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = 0,5.2.C_2$$

b- Montrer que l'on observe la formation d'un précipité. Comment nomme-t-on la solution obtenue ?

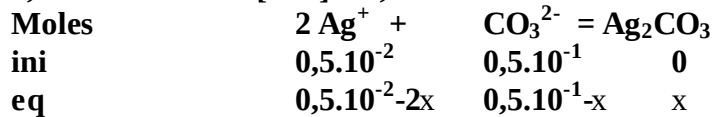
$$Q_s = [\text{Ag}^+]_{\text{ini}}^2 . [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ini}} = (0,5.10^{-2})^2 . (0,5.10^{-1}) = 1,25.10^{-6} > 10^{-11,1} = 7.9.10^{-12} = K_s$$

La solution est donc saturée.

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.

NO_3^- et Na^+ sont spectateurs, leurs concentrations ne varient pas : $[\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Na}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



La constante de solubilité est faible : on peut considérer la réaction comme totale, Ag^+ est alors le réactif limitant : $[\text{Ag}^+] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$n_{\text{Ag}^+, \text{tot}} = 0 = 0,5 \cdot 10^{-2} - 2x \text{ soit } x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{On a alors } [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-3} = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 0,5 \cdot C_2 - 0,25 \cdot C_1$$

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.

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \cdot \log[\text{Ag}^+] \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \cdot \log(K_S/[\text{CO}_3^{2-}])^{1/2} \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,03 \cdot \log(K_S/(0,5 \cdot C_2 - 0,25 \cdot C_1)) \end{aligned}$$

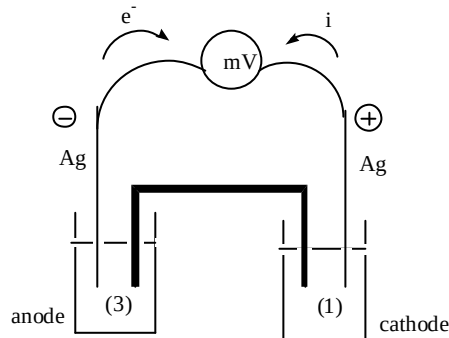
3- On fabrique une pile en utilisant un litre de la solution (1) et la solution (3).

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.

Pôle + : solution 1 ; Pôle - : solution 2 car concentration en Ag^+ plus grande dans la solution 1 et donc potentiel plus fort.

$$\text{f.e.m.} = 0,06 \cdot \log 0,01 - 0,03 \cdot \log(K_S/4,75 \cdot 10^{-2}) = 0,173 \text{ V}$$

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.

Pôle + : arrivée des électrons : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$: c'est une réduction

Pôle - : départ des électrons : $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ (ou $2\text{Ag} = \text{Ag}_2(\text{CO}_3) + 2 \text{e}^-$)

III/ pH METRIE

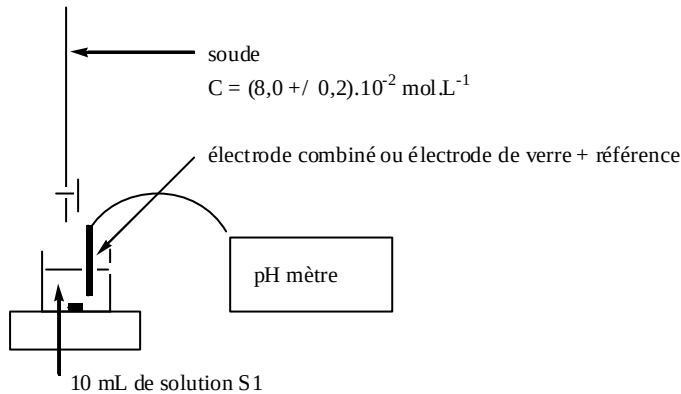
L'acide ascorbique est un diacide que l'on notera AscH_2 , composant principal de la vitamine C (la masse molaire de AscH_2 est de 176 g.mol^{-1}). Les pK_a correspondant aux deux acidités de ce couple sont :

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

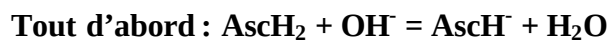
$$pK_A(\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,7$$

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 ?

$$V_{e2} = 2 \cdot V_{e1}$$

On trouve $V_{e1} = 10 \text{ mL}$

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 ?

première équivalence : 4,3

deuxième équivalence : 11,7

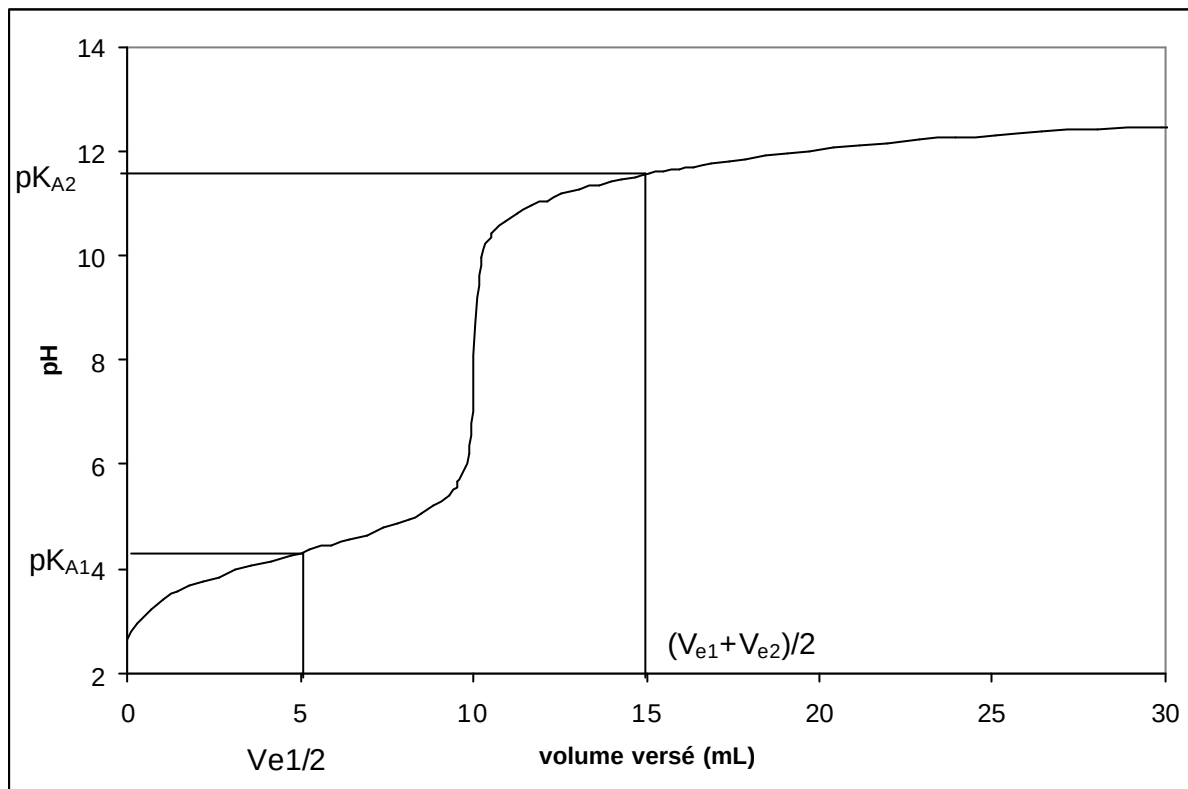
e- Quelle sera la concentration en OH^- pour un volume égale à trois fois le premier volume équivalent ? En déduire le pH de la solution à ce point.

On a dosé un volume 10 mL de diacide, on a ajouté 30 mL de soude, dont 20 mL ont réagi avec le diacide. Il reste donc 10,0,1 mmol de OH^- dans un volume $30 + 10 = 40 \text{ mL}$. La concentration en OH^- est donc de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ soit un pH de $14 + \log 0,025 = 12,4$

f- Combien de sauts de pH va-t-on observer ?

La différence entre le pH à la deuxième demi-équivalence (11,7) et celui après la deuxième équivalence (12,4) n'est pas assez forte : on ne pourra pas observer le deuxième saut de pH. On n'observera que le saut de pH correspondant au dosage de la première acidité.

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	$pK_a(298)$	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

Choisir un domaine qui ne contient pas la demi-équivalence : BBT

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) mL de S_1 par pHmétrie par une solution de soude de concentration (8,0 $\pm$ 0,2) $\cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le changement de couleur est obtenu pour un volume de (14,20 $\pm$ 0,05) mL de soude versé.

a- Calculer la concentration de la solution.

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{e1} \text{ soit } C_A = 0,08 \cdot 14,2 / 10 = 0,1136 \text{ mol.L}^{-1}$$

b- Calculer l'incertitude sur cette valeur et donner la concentration en utilisant la notation usuelle.

$$DC/C = DC_B/C_B + DV_A/V_A + DV_e/V_e = 0,2/8 + 0,02/10 + 0,05/14,2 = 0,025 + 0,002 + 0,004$$

$$DC_A/C_A = 0,031 \text{ soit } 3,1 \%$$

$$\text{Soit } DC_A = 0,031 \cdot 0,1136 = 0,0035 \text{ mol.L}^{-1} < 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Soit } C_A = (1,14 \pm 0,04) \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

c- Quelle est la masse d'acide ascorbique présente dans ce comprimé de vitamine C ?

Dans 50 mL de solution, on a donc 0,0057 mol d'acide ascorbique ce qui représente 1,0032 g.

3- On ajoute à 50 mL de la solution S_1 , 100 mL d'une solution d'hydrogenoascorbate de sodium 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 ?

On a mélangé un acide faible avec sa base conjuguée : c'est une solution tampon

b- Quelles sont les concentrations relatives en AscH_2 et AscH^- dans la solution S_2 ?

$\text{pH} = \text{pK}_A + \log(C_B / C_A)$ soit $C_B / C_A = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A} = 1$

Les deux espèces sont donc à la même concentration.

c- En déduire le nombre de moles de AscH^- introduites en solution.

On a donc introduit autant de moles de AscH^- que de AscH_2 , soit $0,05.C_A = 5,7.10^{-3}$ mol.

d- Quelle est la concentration de la solution d'hydrogenoascorbate de sodium NaAscH utilisée ?

Ces moles sont comprises dans 100 mL de la solution de concentration C_B recherchée, soit $C_B = 0.0057/0.1 = 5,7.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$