

## **Examen du 18 Janvier 2006**

**2 heures**

**Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits**

**Préciser votre année et votre section sur votre copie.**

### **Exercice 1 :**

On analyse une solution aqueuse à 25°C dont le pH est égal à 3,0. On trouve les concentrations ioniques suivantes :

$$\begin{aligned}[\text{Na}^+] &= 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Ca}^{2+}] &= 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{PO}_4^{3-}] &= 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HCO}_3^-] &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\end{aligned}$$

L'analyse totale de la solution montre qu'elle contient également des ions nitrate.  
Calculer la concentration en ions nitrate  $[\text{NO}_3^-]$ .

### **Exercice 2 :**

On réalise une série d'expériences pour classer les trois couples suivant selon leur pouvoir oxydant :  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ ,  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$ ,  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ .

- Dans un tube à essai, on introduit une solution concentrée de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  puis un morceau de fer. On observe la formation d'un dépôt métallique sur le fer. Quelle est la nature du dépôt et que se passe-t-il au niveau de la solution ? Que se passe-t-il si on plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate de fer II  $\text{FeSO}_4$  ?
- Dans un autre tube à essai, on fait de même avec une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  et un morceau de cuivre. Cette fois ci on observe la formation d'un dépôt métallique sur le cuivre. Quelle est la nature de ce dépôt ? Que se passe-t-il dans la solution ?
- Classer selon leur pouvoir oxydant et positionner sur un axe les potentiels standard des trois couples étudiés.

### **Exercice 3 :**

Trois solutions basiques contiennent respectivement de l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ , du dihydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (deux bases fortes) et de l'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (base faible). Ces trois solutions ont le même pH. Il faut 12,6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  pour neutraliser 200 mL de la solution d'hydroxyde de sodium, alors qu'il faut 12,6 mL de la même solution d'acide chlorhydrique pour neutraliser 100 mL de la solution d'éthylamine.

- a) Calculer les concentrations des trois solutions basiques.
- b) Quel est le pH commun de ces trois solutions ?
- c) Déterminer la constante d'acidité du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . Vous justifierez votre réponse.
- d) Quel volume  $V_A$  d'une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  faudra-t-il ajouter à 500 mL d'une solution d'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  de concentration  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  pour obtenir une solution tampon de pH égal au  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ?

#### **Exercice 4 :**

On réalise une pile avec deux compartiments séparés par une membrane poreuse. Le compartiment de droite (D) contient une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  dans laquelle on plonge une électrode d'argent, celui de gauche (G) contient une solution de nitrate de zinc  $\text{Zn(NO}_3)_2$  dans laquelle on plonge une électrode de zinc. Les deux solutions sont légèrement acides.

- a) Donner le diagramme symbolisant la pile constituée en indiquant la polarité. Ecrire la réaction associée à cette pile. D'après vous, pourquoi se place-t-on en milieu acide ?
- b) Donner l'expression de la force électromotrice de cette pile.
- c) On étudie maintenant la pile suivante :
  - le compartiment de droite est constitué d'une solution obtenue en mettant  $10^{-3} \text{ mol}$  de sulfate d'argent dans 1 L d'eau (à pH 5) et
  - le compartiment de gauche en mettant  $10^{-3} \text{ mol}$  de sulfate de zinc dans 1 L d'eau (à pH 5).

Le  $\text{pK}_s$  de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  vaut 4,8 tandis que le sulfate de zinc est très soluble. La solution de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  est-elle saturée ou non ? Justifier. En déduire la concentration en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans les deux compartiments.

- d) Calculer la valeur de la *f.e.m.* dans ces conditions. On donne les potentiels standards suivant (par rapport à l'ESH) :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .
- e) Donner l'expression littérale de la *f.e.m.* de la pile en fonction de  $K_s$  lorsque la solution en sulfate d'argent est saturée. La calculer.

**Données :**  $2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$