

Examen du 20 juin 2007
2 heures

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

Exercice I: oxydo-réduction et précipitation

I Oxydo-réduction

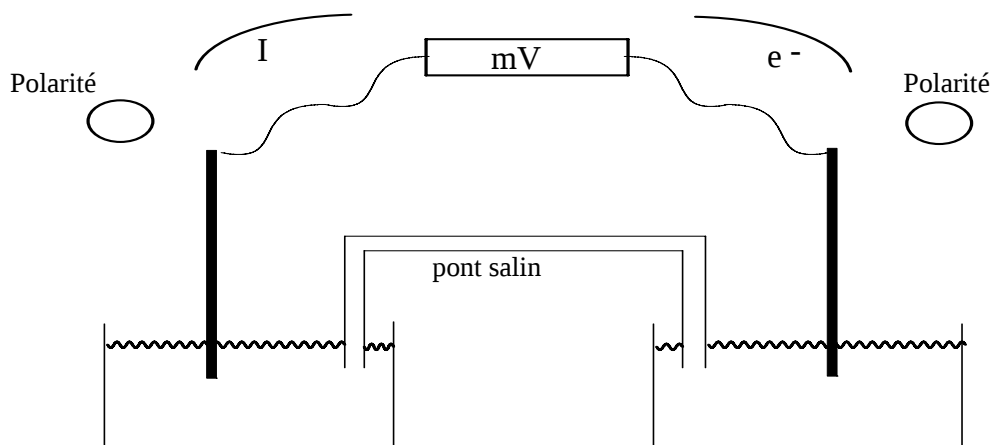
On se propose d'étudier une pile électrochimique dont la représentation est donnée par $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})||\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}$.

1. On dispose d'une solution de Zn^{2+} de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de Cu^{2+} de concentration $C' = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de lames métalliques en zinc et en cuivre.

- Écrire la demi-équation électronique de chaque couple d'oxydo-réduction.
- Donner l'expression du potentiel d'électrode et calculer sa valeur pour chaque couple d'oxydo-réduction.

2. On réalise avec ces éléments une pile.

- Compléter le schéma ci-dessous en précisant : la nature des électrodes et des solutions, la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et de circulation du courant.



- Le pont salin est une solution de KCl. Quel est son rôle et comment les ions du sel KCl migrent-ils lors du fonctionnement de la pile ? Le rajouter sur le schéma ci-dessus.
- Préciser les réactions qui se produisent dans chaque compartiment en précisant s'il s'agit d'une réaction d'oxydation ou de réduction.

TOURNEZ S.V.P.

- d) - Ecrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.
- e) - Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

3. Préciser comment varient au cours du temps :

- a) - Les concentrations C de Zn^{2+} et C' de Cu^{2+} .
- b) - La force électromotrice de la pile.

4. Dans le cas où la pile se décharge complètement à $25^{\circ}C$:

- a) - Quelle sera la force électromotrice finale de la pile ?
- b) - Utiliser cette valeur pour calculer la constante d'équilibre, K , associée à l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.
- c) - Le volume de la solution dans chaque compartiment est égal à 0,5L ; quelles seront les concentrations finales en Zn^{2+} et Cu^{2+} ?
- d) - Les masses molaires du zinc et du cuivre sont respectivement 65,3 et 63,5 $g \cdot mol^{-1}$. Quelle sera la variation de masse finale de l'électrode de zinc ? et de l'électrode de cuivre ?

II Précipitation

On remplace la solution d'ions Zn^{2+} utilisée dans la pile du I) par une solution saturée de $Zn(OH)_2$.

1. Donner l'équation de réaction associée à la constante de solubilité (K_s) de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ et donner l'expression de la solubilité de $Zn(OH)_2$ dans l'eau pure.
2. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode de zinc par rapport à l'ENH est égal à -0,93V ; en déduire la valeur du produit de solubilité K_s de $Zn(OH)_2$.
3. Préciser les réactions qui ont lieu et les variations éventuelles de la force électromotrice de la pile dessinée I.2 a) dans les cas suivants :
 - a) - On ajoute du solide $Zn(OH)_2$ dans le compartiment contenant la solution saturée de $Zn(OH)_2$.
 - b) - On ajoute du NaOH sans changement notable de volume dans le compartiment contenant la solution saturée de $Zn(OH)_2$.

Données à $25^{\circ}C$:

Potentiels redox standard : Zn^{2+}/Zn : -0,76 V ; Cu^{2+}/Cu : 0,34 V

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Exercice II : pHmétrie

1. On dispose d'une solution (S) d'un acide AH de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 - a) - Le pH de la solution (S) est égal à 2,9. L'acide AH est-il un acide fort ou faible? Justifier la réponse.
 - b) - Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide AH et l'eau.
 - c) - Montrer que, pour la solution (S), le coefficient de dissociation de l'acide AH défini par

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}, \text{ peut s'exprimer comme } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_a}.$$

d) En déduire, pour la solution (S), l'expression en fonction de α du rapport :

$$r = \frac{[A^-]}{[AH]}$$

e) Calculer numériquement α et r .

f) En déduire la valeur du pK_a de l'acide AH.

2. On ajoute de la soude de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ à 100 mL de la solution (S)

a) - Quel volume de soude faut-il ajouter pour que tout l'acide AH ait réagi ?

b) - Quelle est l'espèce acido-basique qui impose alors son pH ?

c) - Donner la formule permettant de calculer le pH de la solution obtenue. Quelles hypothèses doit-on vérifier pour qu'elle soit valide? Effectuer l'application numérique et vérifier les hypothèses. On prendra soin de tenir compte de la dilution.

3. On prépare une solution tampon en mélangeant 50 mL d'une solution $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ de la base conjuguée NaA avec V mL d'une solution d'acide AH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Le pH de ce mélange est de 5.

a) - Comment nomme-t-on une telle solution ? Quelles sont ses propriétés ?

b) - Calculer V.

Données à 25 °C :

$pK_e = 14$.