

Examen du 8 septembre 2005
2 heures

Calculatrice type « collègue » autorisée - Documents interdits
Rédiger les parties A, B et C sur des copies séparées.

A) pHmétrie

L'acide benzoïque C_6H_5COOH (que l'on pourra noter AH) et le benzoate de sodium C_6H_5COONa (que l'on pourra noter NaA) sont des conservateurs alimentaires, utilisés en particulier dans les boissons rafraîchissantes de type soda ; ils sont respectivement désignés par le code européen E 210 et E 211.

Données:

Solubilité dans l'eau à 25°C : Acide benzoïque : $s = 2,5 \text{ g/L}$

Masses molaires : Acide benzoïque (C_6H_5COOH) : 122 g mol^{-1}

Les formules approchées peuvent être appliquées sans être redémontrées mais les hypothèses validant leur utilisation doivent être vérifiées.

1. On dispose d'une solution saturée d'acide benzoïque. On filtre cette solution que l'on notera par la suite (S).

a) Montrer que la concentration initiale en acide de la solution (S) est $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

b) Le pH de la solution (S) est 2,9. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier la réponse.

c) Ecrire l'équation – bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

d) Montrer que, pour la solution (S), le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque défini par $\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}$, peut s'exprimer comme $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_a}$. Le calculer.

e) En déduire, pour la solution (S), la valeur du rapport :

$$r = \frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5CO_2^-]}$$

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

.../...

g) En utilisant un axe des pH, représenter les domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée. On établira les formules permettant de déterminer ces domaines de prédominance.

2.

a) Quel volume de soude $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ faut-il ajouter à 100 mL de la solution S pour que tout l'acide benzoïque ait réagi ?

b) Quelle est l'espèce prépondérante qui impose alors son pH ?

Calculer le pH de la solution obtenue. On tiendra compte de la variation de volume due à l'addition de la soude.

3. On prépare une solution tampon en mélangeant 50 ml d'une solution $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ de benzoate de sodium avec V ml d'une solution d'acide benzoïque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Le pH de ce mélange est de 5.

Calculer V.

B) Réactions rédox – Piles

1. On réalise la pile P_1 :



La mesure de la force électromotrice (f.é.m.) de cette pile donne $-0,22 \text{ V}$.

a) Ecrire la réaction associée à la pile. Cette réaction est-elle spontanée ou non ?

b) Le pont salin est une solution saturée de $\text{K}^+ + \text{NO}_3^-$. Quel est son rôle ?

c) Déterminer le potentiel normal $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$.

2. On réalise la pile P_2 en associant les deux couples ox/red suivants :

Co^{2+}/Co à gauche et Pb^{2+}/Pb à droite. On donne: $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}$.

a) Donner l'écriture schématique de la pile P_2 et écrire l'équation de la réaction associée à cette pile.

b) Faire un schéma de la pile P_2 en précisant la polarité réelle des électrodes, les sens réels de déplacement des électrons et du courant dans le circuit extérieur.

c) Calculer K (298 K), constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.

d) La concentration initiale de Pb^{2+} est $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et celle de Co^{2+} est C_2 . Calculer C_2 si la f.é.m est égale à $E = 0,141 \text{ V}$.

e) Déterminer les concentrations de Pb^{2+} et Co^{2+} lorsque la pile cesse de débiter un courant. On suppose que les 2 solutions, dans les compartiments de gauche et de droite, ont le même volume $V = 100 \text{ mL}$.

Calculer la variation de la masse de l'électrode de Pb.

$M(\text{Pb}) = 207 \text{ g mol}^{-1}$.

Données :

$2,3 \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$

C) Solubilité de l'hydroxyde de Fer III Fe(OH)₃

1. La solubilité de l'hydroxyde de fer(III), Fe(OH)₃, est de $9,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.
Calculer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de fer(III).

2. Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(III).

3. Pour quelle valeur de pH observe-t-on la formation d'hydroxyde de fer dans une solution de nitrate de fer Fe(NO₃)₃ de concentration $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?