

Corrigé de l'examen du 13 décembre 2007
2 heures

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

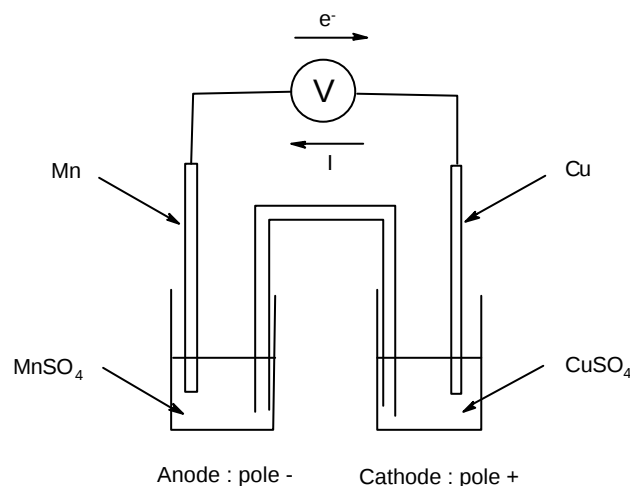
Exercice I: Oxydo-réduction On réalise une pile en utilisant :

- une cellule constituée de 250 mL d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse de concentration égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de manganèse.
- une cellule constituée de 250 mL de solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de cuivre.

1. Sans calcul, préciser quel couple doit être placé au pôle positif (compartiment de droite) et au pôle négatif (compartiment de gauche) pour que la f.e.m. de cette pile soit positive. Justifier.

Le potentiel standard du cuivre étant le plus fort et les concentrations étant peu différentes, on placera le cuivre au pôle + cad à droite et le manganèse au pôle – cad à gauche.

2. 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.



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

Anode : oxydation : $\text{Mn}_{(s)} = \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Cathode : réduction : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$

4. Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

fem de la pile : $E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Mn}}$

$E_{\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln([\text{Cu}^{2+}])$

$E_{\text{Cu}} = 0,34 + 0,06/2 \log([\text{Cu}^{2+}]) = 0,34 + 0,03 \log(10^{-1}) = 0,31 \text{ V.}$

$$E_{\text{Mn}} = E^0_{\text{Mn}} + \frac{RT}{nF} \ln([\text{Mn}^{2+}])$$

$$E_{\text{Mn}} = -1,03 + 0,06/2 \log([\text{Mn}^{2+}]) = -1,03 + 0,03 \log(0,05) = -1,069 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Mn}} = 0,31 + 1,069 = 1,38 \text{ V}$$

5. Préciser comment varie au cours du temps :

a) la force électromotrice de la pile.

fem diminue

b) les concentrations en Mn^{2+} et Cu^{2+} .

$[\text{Mn}^{2+}]$ augmente, $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue

6. Dans le cas où la pile se décharge complètement à 25°C :

a) Quelle sera la force électromotrice finale de la pile ?

fem = 0

b) Evaluer la constante d'équilibre K associée à l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile. Conclure.

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Mn}}$$

$$E^0_{\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln([\text{Cu}^{2+}]) = E^0_{\text{Mn}} + \frac{RT}{nF} \ln([\text{Zn}^{2+}])$$

$$\text{Log } K = (E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Mn}})/0,03 = (0,34 + 1,03)/0,03 = 45,7$$

$$K = 10^{45,7} \text{ Transformation quantitative}$$

c) Quelle sera donc la concentration finale en Mn^{2+} ? Et celle en Cu^{2+} ?

Transformation quantitative ce qui implique

$$[\text{Mn}^{2+}]_f \sim C_0 + C'_0 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_f = [\text{Mn}^{2+}]_f / K = 1,5 / 10^{45,7} = 3 \cdot 10^{-47} \text{ M}$$

d) Quelles seront les variations de masse de l'électrode de manganèse et de l'électrode de cuivre entre la pile initiale et la pile usée ?

$$\Delta m_{\text{Cu}} = C'_0 \cdot V \cdot M_{\text{Cu}} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 63,5 = 1,587 \text{ g}$$

$$\Delta m_{\text{Mn}} = -C_0 \cdot V \cdot M_{\text{Mn}} = -0,1 \cdot 0,25 \cdot 54,9 = -1,373 \text{ g}$$

Données à 25 °C :

Potentiels redox standard : Mn^{2+}/Mn : -1,03 V ; Cu^{2+}/Cu : 0,34 V

$$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_{\text{Mn}} = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

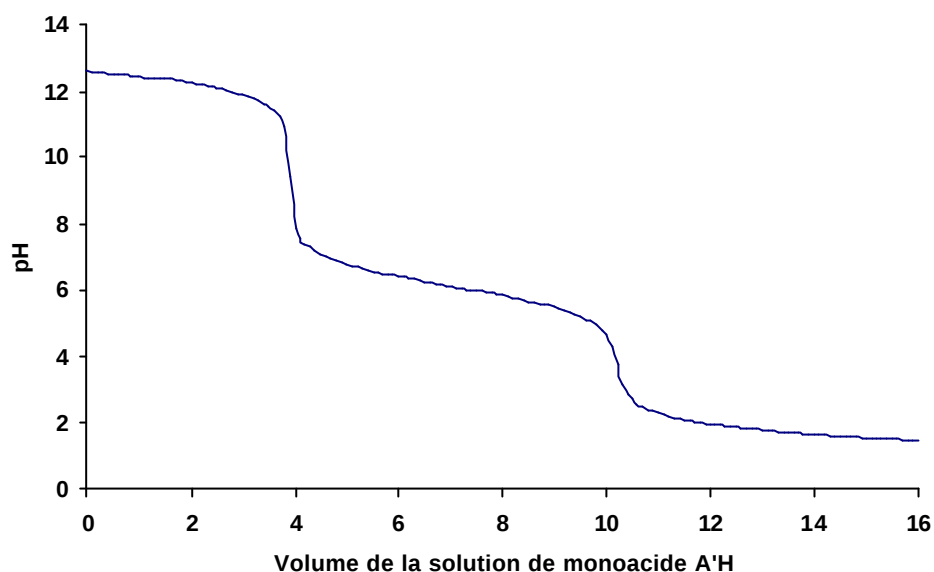
Exercice II : pHmétrie

On fabrique une solution S en dissolvant 8,4 g d'un monoacide faible AH dans 500 mL d'une solution de soude S_0 de concentration C_0 .

Une prise d'essai de 20 mL de cette solution S est prélevée puis est dosée par une solution de monoacide A'H de concentration $C_{\text{A'H}}$ égale à 0,2 mol/L. On admettra pour la suite de l'exercice que les réactions entre les espèces acido-basiques présentes dans la solution S et le monoacide A'H sont quantitatives.

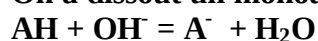
L'évolution du pH en fonction de l'ajout de la solution de monoacide A'H est reportée dans la courbe ci-dessous.

**Dosage de 20 mL de la solution S
par la solution de monoacide A'H**



1. Quelle réaction a lieu dans la solution S avant dosage ? Que nous apprend la présence de deux sauts de pH sur les espèces acido-basiques présentes dans la solution S après réaction ? En déduire quelle est l'espèce mise en excès lors de la fabrication de la solution S.

On a dissout un monoacide faible AH dans une solution de soude.

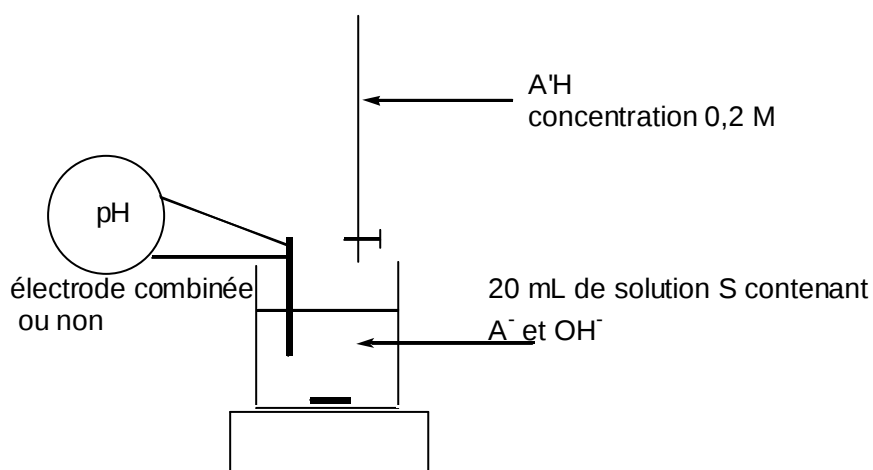


La présence de deux sauts de pH implique que la solution S contient un mélange de deux bases de force différente.

Si AH avait été introduit en quantité stoechiométrique par apport à OH^- , on aurait obtenu une solution de base faible A^- et la courbe de dosage ne comporterait qu'un saut de pH.

La présence de deux sauts de pH implique que les ions OH^- dans la solution S_0 étaient en excès par rapport au nombre de mole du monoacide faible AH introduit.

2. Réaliser le schéma du montage utilisé pour tracer la courbe ci-dessus. Quelle opération préliminaire doit-on effectuer avant de mesurer le pH pour que la valeur obtenue soit fiable. Quel type de solution fait intervenir cette opération ?



On doit étalonner le pHmètre.
On utilise pour cela des solutions tampon.

3. Préciser les réactions de dosage ayant lieu durant le dosage et dans quelle plage de volume ces réactions ont lieu.

Le premier saut de pH correspond à la fin du dosage de la base forte, les ions OH^- restant après réaction avec AH,

Soit si $V < V_{\text{eq1}}$: $\text{A}'\text{H}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} = \text{A}'^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

le deuxième saut de pH correspond au dosage de la base faible A'^- .

soit pour $V_{\text{eq1}} < V < V_{\text{eq2}}$: $\text{A}'^-_{(\text{aq})} + \text{A}'\text{H}_{(\text{aq})} = \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{A}'^-_{(\text{aq})}$

4. On obtient les volumes équivalents $V_{\text{eq1}} = 3,9 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq2}} = 10,2 \text{ mL}$. Décrire brièvement une méthode de construction graphique permettant d'obtenir ces valeurs à partir de la courbe.

Méthodes de tangentes. Mettre les points si utilisation de la dérivée.

Tangentes : tracer deux tangentes parallèles dans les arrondis avant et après chaque saut de pH, tracer la parallèle équidistante : équivalence à l'intersection de cette parallèle et du saut de pH de la courbe.

5. En utilisant les valeurs des deux volumes équivalents, V_{eq1} et V_{eq2} , déterminer les concentrations des espèces acido-basiques présentes dans la solution S.

V_{e1} : Dosage de la base forte : $V_{\text{e1}} \cdot C_{\text{A}'\text{H}} = C_{\text{OH}} \cdot V_{\text{p}}$

$C_{\text{OH}} = V_{\text{e1}} \cdot C_{\text{A}'\text{H}} / V_{\text{p}} = 3,9 \cdot 0,2 / 20 = 0,039 \text{ mol.L}^{-1}$

$V_{\text{e2}} - V_{\text{e1}}$: Dosage de la base faible : $(V_{\text{e2}} - V_{\text{e1}}) \cdot C_{\text{A}'\text{H}} = C_{\text{A}'^-} \cdot V_{\text{p}}$

$C_{\text{A}'^-} = (V_{\text{e2}} - V_{\text{e1}}) \cdot C_{\text{A}'\text{H}} / V_{\text{p}} = (10,2 - 3,9) \cdot 0,2 / 20 = 0,063 \text{ mol.L}^{-1}$

6. En déduire le nombre de mole du monoacide faible AH introduit dans la solution de soude S_0 puis calculer sa masse molaire.

$C_{\text{A}'^-} = 0,063 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution S de volume égal à 500 mL

$n_{\text{AH}} = C_{\text{A}'^-} \cdot V_{\text{S}} = 0,063 \cdot 0,5 = 0,0315 \text{ mole}$

On a dissout 8,4 g de monoacide faible AH

$n_{\text{AH}} = m / M_{\text{AH}}$

$M_{\text{AH}} = m / n_{\text{AH}} = 8,4 / 0,0315 = 266,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice III : précipitation / pHmétrie

L'acétate d'argent, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, est un sel peu soluble dans l'eau dont la constante de solubilité K_s est égale à $2 \cdot 10^{-3}$. L'acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, est un acide faible de constante d'acidité K_a égale à $10^{-4,8}$.

1. Donner l'équation de réaction associée à la constante de solubilité de l'acétate d'argent.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}_{(\text{s})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{Ag}^+_{(\text{aq})}$

2. Déterminer les concentrations maximales en Ag^+ et en CH_3CO_2^- dans une solution saturée d'acétate d'argent. On négligera dans cette question la réaction de protonation de CH_3CO_2^- c'est-à-dire la concentration en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

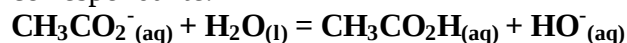
$K_s = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{Ag}^+] = s^2 / C_0^2$ d'où $s = 0,044 \text{ mol L}^{-1}$

3. On fabrique une solution S en introduisant, sans variation de volume, $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles d'acétate d'argent dans 50,0 mL d'eau pure. La solution S est elle saturée ?

$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{max}} = [\text{Ag}^+]_{\text{max}} = 10^{-2} / 0,05 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1} > 0,044 \text{ mol.L}^{-1}$

Donc la solution est saturée et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s = 0,044\text{mol.L}^{-1}$.

4. CH_3CO_2^- est une base faible qui va donc réagir avec l'eau. Ecrire la réaction correspondante.



5. Calculer, à l'aide la formule d'approximation usuelle adaptée et en vérifiant vos hypothèses, le pH de la solution S.

Solution de base faible :

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (14 + \text{pK}_a + \log(C/C_0)) = 8,7$$

Les hypothèses sont vérifiées :

pH > 8 **on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.**

pH > pK_a + 1 = 5,8 **on peut négliger la protonation de la base faible.**

6. On ajoute sans variation de volume de l'acide nitrique, acide fort. Ecrire l'équation de réaction entre $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ et un acide fort. Calculer sa constante.



$$K = K_s / K_a = 2 \cdot 10^{-3} / 10^{-4,8} = 126$$

7. Que pouvez conclure quant à l'effet du pH sur la solubilité de l'acétate d'argent s ? Justifier.

La réaction de protonation de l'acétate déplace l'équilibre de solubilité dans le sens de la solubilisation. Par conséquent la solubilité de l'acétate d'argent augmente lorsque le pH diminue.

Données à 25 °C :

$$\text{pK}_e = 14.$$