

Corrigé de l'examen du 20 juin 2007
2 heures

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

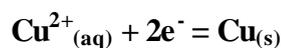
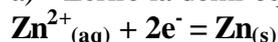
Exercice I: oxydo-réduction et précipitation

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.

a) - Écrire la demi-équation électronique de chaque couple d'oxydo-réduction



b) - Donner l'expression du potentiel d'électrode et calculer sa valeur pour chaque couple d'oxydo-réduction.

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

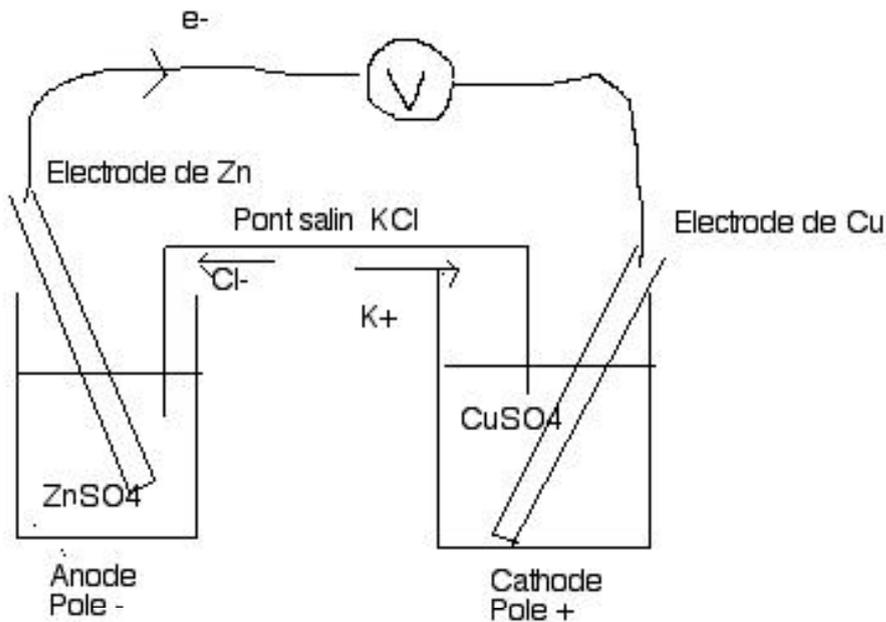
$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,06/2 \log([\text{Zn}^{2+}]) = -0,76 + 0,03 \log(0,1) = -0,79 \text{ V.}$$

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

$$E_{\text{Cu}} = -0,76 + 0,06/2 \log([\text{Cu}^{2+}]) = 0,34 + 0,03 \log(0,1) = 0,31 \text{ V.}$$

2. On réalise avec ces éléments une pile.

a) - 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.



b) - 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.

Il assure la fermeture du circuit électrique en permettant le passage du courant par déplacement des ions.

K⁺ migre à la cathode

Cl⁻ migre à l'anode

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

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

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

d) - Ecrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

e) - Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

fem de la pile : $E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,31 + 0,79 = 1,1\text{V}$

3. Préciser comment varient au cours du temps :

a) - Les concentrations C de Zn^{2+} et C' de Cu^{2+} .

[Zn²⁺] augmente, [Cu²⁺] diminue

b) - La force électromotrice de la pile.

E diminue

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

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

E = 0

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.

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

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

$$\text{Log } K = (E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}})/0,03 = 36,7$$

$$K = 10^{36,7}$$

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+} ?

transformation quantitative

ce qui implique

$$[\text{Zn}^{2+}]_f \sim C_0 + C'_0 = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_f = [\text{Zn}^{2+}]_f / K = 0,2 / 10^{36,7} = 4 \cdot 10^{-38} \text{ M}$$

d) - Les masses molaires du zinc et du cuivre sont respectivement 65,3 et 63,5 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quelle sera la variation de masse finale de l'électrode de zinc ? et de l'électrode de cuivre ?

$$Dm_{\text{Cu}} = C'_0 \cdot V \cdot M_{\text{Cu}} = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 63,5 = 3,175 \text{ g}$$

$$Dm_{\text{Zn}} = - C'_0 \cdot V \cdot M_{\text{Zn}} = - 0,1 \cdot 0,5 \cdot 65,3 = - 3,265 \text{ g}$$

II Précipitation

On remplace la solution d'ions Zn^{2+} par une solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1. Donner l'équation de réaction associée à la constante de solubilité (K_s) de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et donner l'expression de la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure.



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = (K_s/4)^{1/3}$$

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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

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

$$E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln((K_s/4)^{1/3})$$

$$E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}} + 0,06/2 \log((K_s/4)^{1/3})$$

$$E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}} + 0,01 \log(K_s/4) = - 0,93 \text{ V}$$

$$\log(K_s/4) = (-0,93 - E^0_{\text{Zn}}) / 0,01 = (-0,93 + 0,76) / 0,01 = -17$$

$$K_s = 4 \cdot 10^{-17}$$

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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans le compartiment contenant la solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Le solide tombe au fond.

Pas de variation de la fem.

b) - On ajoute du NaOH sans changement notable de volume dans le compartiment contenant la solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

On déplace l'équilibre dans le sens de la formation de $Zn(OH)_2$
 $[Zn^{2+}]$ diminue, E_{Zn} diminue donc fem augmente.

Données à 25 °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 $C_a = 2 \cdot 10^{-2}$ 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.

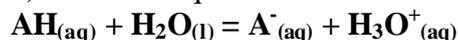
Si AH est un acide fort, il est totalement dissocié :

$$[H_3O^+] = C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(2 \cdot 10^{-2}) = 1,7$$

Ici pH = 2,9 donc AH est un acide faible

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

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

Electroneutralité : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

pH < 7,5 donc OH^- négligeable devant H_3O^+ : $[A^-] = [H_3O^+]$

Conservation de la matière : $[A^-] + [AH] = C_a$

D'où

$$a = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} = [H_3O^+] / C_a$$

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

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

$$[A^-] = [H_3O^+] = a \cdot C_a$$

$$[AH] = C_a - [A^-] = C_a - a \cdot C_a = C_a(1 - a)$$

$$r = a \cdot C_a / C_a(1 - a) = a / (1 - a)$$

e) Calculer numériquement α et r .

$$a = 10^{-2,9} / 0,02 = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

$$r = a / (1 - a) = 6,7 \cdot 10^{-2}$$

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

$$K_a = [A^-][H_3O^+] / [AH] = r \cdot [H_3O^+]$$

$$K_a = 0,0629 \cdot 10^{-2,9} = 7,92 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = 4,1$$

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 AH ait réagi ?

$$n_{\text{AH}} = n_{\text{OH}}$$

$$C_a * V_p = C_{\text{OH}} * V_{\text{OH}}$$

$$V_{\text{OH}} = C_a * V_p / C_{\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-2} * 0,1 / 0,1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

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

Il s'agit de la base conjuguée A^-

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.

pH d'une solution de base faible

$$[\text{A}^-]_0 = C_a * V_p / (V_p + V_{\text{OH}}) = 2 \cdot 10^{-2} * 0,1 / 0,12 = 0,0167 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7 + 0,5\text{pK}_a + 0,5\text{Log} [\text{A}^-]_0$$

$$\text{pH} = 7 + 0,5 * 4,1 + 0,5\text{Log} (0,0167) = 8,2$$

pH > 7,5 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ négligeable devant $[\text{OH}^-]$ OK

pH > pK_a + 1 = 5,1 $[\text{AH}]$ négligeable devant $[\text{A}^-]$ OK

3. On prépare une solution (S') 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 cette solution est de 5. Calculer V.

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

Solution tampon

pH stable vis-à-vis d'ajouts modérés d'acide et de base, de la dilution

b) - Calculer V

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} [\text{A}^-]/[\text{AH}]$$

$$5 = 4,1 + \text{Log} [\text{A}^-]/[\text{AH}]$$

$$\text{Log} [\text{A}^-]/[\text{AH}] = 0,9 = \text{Log} (C_{\text{A}^-} * V_{\text{A}^-}) / (C_{\text{AH}} * V_{\text{AH}})$$

$$V_{\text{AH}} = (C_{\text{A}^-} * V_{\text{A}^-}) / (C_{\text{AH}} * 10^{0,9})$$

$$V_{\text{AH}} = (0,07 * 50) / (0,1 * 10^{0,9}) = 4,4 \text{ mL}$$

Données à 25 °C :

$\text{pK}_e = 14$.