

**TERMINALE SPÉCIALITÉ PHYSIQUE-CHIMIE
DEVOIR EN CLASSE N°5 – SESSION DU 12/02/2021**

EXERCICE I. AUTOUR D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION (12 points)

Données :

- Réaction entre le métal cuivre et l'ion argent (I) :
Équation: $2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$
Constante d'équilibre associée : $K = 2,2 \cdot 10^{15}$
- Couleur des ions en solution : $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ incolore
 $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ incolore
 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ bleue
- Unités : $1 \text{ Faraday} = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $1 \text{ A.h} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ C}$
- Masse molaire du cuivre : $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

A. Réaction d'oxydoréduction lorsque les deux réactifs sont directement en contact.

1. Un bêcher contient un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On ajoute $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions Ag^{+} , Cu^{2+} et NO_3^{-} .

Calculer les concentrations initiales des $[\text{Ag}^{+}]_i$ et $[\text{Cu}^{2+}]_i$ dans le bêcher.

2. On plonge ensuite dans le bêcher un fil de cuivre et un fil d'argent bien décapés.

2.1. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r correspondant à la réaction dont l'équation est écrite dans les données ci-dessus.

2.2. Calculer la valeur notée $Q_{r,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial du système.

2.3. Pourquoi peut-on en déduire que le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ?

2.4. Quelle observation expérimentale devrait, après quelques minutes, venir confirmer le sens d'évolution de la transformation ?

2.5. Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, la concentration en Cu^{2+} est de $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Montrer que les ions Ag^{+} sont à l'état de trace en calculant leur concentration.

Conclure sur le caractère de la transformation.

B. Constitution et étude d'une pile :

On dispose du matériel suivant :

- Un petit bêcher contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un petit bêcher contenant un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un fil de cuivre, de masse $m = 1,0 \text{ g}$ et un fil d'argent, bien décapés et équipés d'un dispositif de connexion électrique.
- Un pont salin contenant une solution ionique saturée de nitrate de potassium.

1. Faire un schéma annoté de la pile qu'il est possible de constituer à partir du matériel disponible.

2. Un ampèremètre en série avec un conducteur ohmique de résistance $R = 100 \Omega$ est placé entre les bornes de la pile. Le conducteur ohmique est parcouru par un courant de très faible intensité dans le sens de l'argent vers le cuivre.

- 2.1.** En déduire le sens de circulation des électrons dans le conducteur ohmique.
- 2.2.** Interpréter alors le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes.
- 2.3.** Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé dans la partie A question 2.3. ?
- 2.4.** Quel(s) rôle(s) joue le pont salin ? Indiquer sur votre schéma le mouvement des porteurs de charge dans le pont.

3. On laisse fonctionner le système pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus.

- 3.1.** Construire le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation).
- 3.2.** Quel est le réactif limitant ?
- 3.3.** Quelle est la concentration en ion cuivre (II) en fin de réaction ?
- 3.4.** Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé la résistance depuis l'instant où la pile a commencé à débiter jusqu'à l'instant où la pile s'arrête de fonctionner.
- 3.5.** En déduire la valeur de la capacité χ de cette pile exprimée en A.h.

EXERCICE II. pH D'UN MELANGE (8 points)

Dans cet exercice, on se propose de calculer la valeur du pH d'un mélange de deux solutions de pH connus.

Données : $pK_{a1}(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,3$
 $pK_{a2}(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$
 $pK_e = 14,0$

I – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux $\text{HNO}_{2(aq)}$, de concentration en soluté apporté $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\text{pH}_1 = 2,0$; celui d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium ($\text{HCOO}^{-(aq)} + \text{Na}^{+(aq)}$) de concentration en soluté apporté $C_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\text{pH}_2 = 8,7$.

1.
 - a) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.
 - b) Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.
2.
 - a) Sur un axe des pH, placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.
 - b) Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

II – ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1. On mélange un même volume $v = 200 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions précédentes. La quantité de matière d'acide nitreux introduite dans le mélange est $n_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et celle de méthanoate de sodium est $n_2 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

- a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.
 - b) Exprimer, puis calculer, le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à cette équation, dans l'état initial du système chimique.
 - c) Exprimer le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$. Montrer que $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = Q_{r,\text{éq}}$ puis calculer la valeur de $Q_{r,\text{éq}}$.
 - d) Conclure sur le sens d'évolution de la réaction écrite en 1.a).
2.
 - a) Compléter le tableau d'avancement, donné en **annexe à rendre avec la copie**.
 - b) La valeur de l'avancement final, dans cet état d'équilibre est : $x_{\text{éq}} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.
 - c) En déduire la valeur de $Q_{r,\text{éq}}$ et la comparer à la valeur obtenue à la question 1. c).
3. À l'aide de l'un des couples intervenant dans le mélange, vérifier que la valeur du pH du mélange est proche de la valeur mesurée $\text{pH}_3 = 4,0$.

EXERCICE II : ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

**Tableau d'avancement de la transformation
entre l'acide nitreux et le méthanoate de sodium**

Équation + = +				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		n(HNO _{2(aq)})	n(HCOO ⁻ _(aq))
État initial	x = 0	n ₁	n ₂		
État intermédiaire	x				
État d'équilibre	x = x _{éq}				