

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

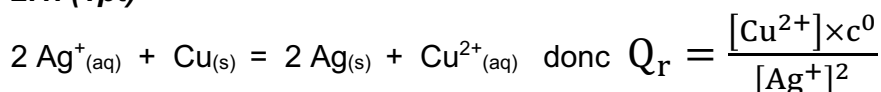
A. Réaction d'oxydoréduction lorsque les deux réactifs sont directement en contact

1. (1pt)

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20}{40} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 20}{40} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.1. (1pt)



2.2 (1pt)

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \times c^0}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 1,00}{(5,0 \times 10^{-2})^2} = 10$$

2.3. (0,5pt)

D'après le critère d'évolution : $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le **sens direct** de l'équation.

2.4. (0,5pt)

Au cours de la transformation des ions Cu^{2+} apparaissent, la coloration **bleue** de la solution **devrait se renforcer**.

D'autre part, un **dépôt gris de métal argent** devrait se former sur le fil de cuivre.

2.5. (1pt)

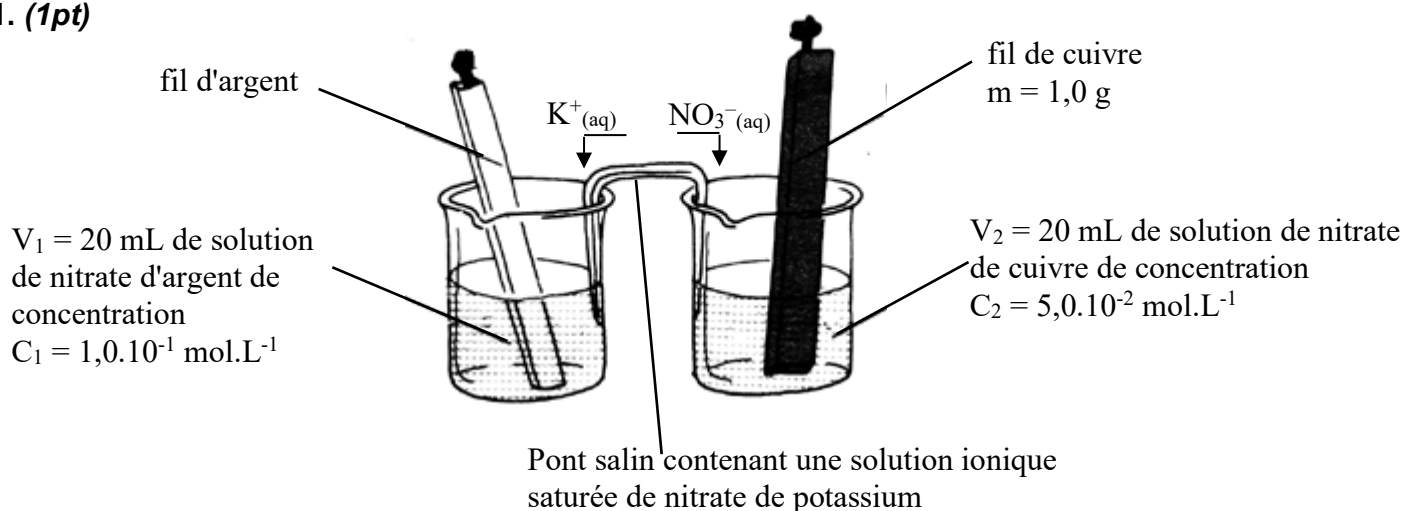
$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \times c^0}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2} \text{ soit } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \times c^0}{K}} = \sqrt{\frac{5,00 \times 10^{-2} \times 1,00}{2,2 \times 10^{15}}} = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

On peut considérer que le réactif limitant, c'est à dire Ag^+ , est totalement consommé.

La transformation peut être considérée comme **totale**.

B. Constitution et étude d'une pile :

1. (1pt)



2.1. (0,5pt)

Le courant circulant de l'argent vers le cuivre, les électrons circulent en sens inverse soit **du cuivre vers l'argent** dans le conducteur ohmique.

2.2. (1pt)

L'électrode de cuivre est donc la borne négative soit l'anode, siège d'une oxydation qui fournit des électrons : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$

Au niveau de l'électrode d'argent (pôle positif), il se produit une réduction qui consomme des électrons : $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + e^{-} = \text{Ag}_{(s)}$

2.3. (0,5pt)

L'équation de la réaction spontanée est donc : $2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} = 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

Le sens de la réaction spontanée est en accord avec celui déterminé dans la question A.2.3.

2.4. (0,5pt)

Le pont salin permet:

- de fermer le circuit électrique, il assure le passage du courant entre les 2 solutions, sous forme d'un déplacement d'ions.

- de conserver la neutralité électrique des solutions en leur apportant des ions. D'un côté, il y a consommation d'ions Ag^{+} , le pont salin apporte des ions K^{+} pour compenser. Dans l'autre becher, il y a formation d'ions Cu^{2+} , le pont salin apporte des ions NO_3^{-} pour neutraliser. Voir schéma précédent.

3.1. (1pt)

Équation chimique		$2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightarrow 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	0	$n_1 = C_1.V_1$	$n(\text{Cu})_0 = \frac{m}{M}$	$n(\text{Ag})_0$	$n_2 = C_2.V_2$
En cours	x	$n_1 - 2x$	$n - x$	$n(\text{Ag})_0 + 2x$	$n_2 + x$
État final	x_{\max}	$n_1 - 2x_{\max}$	$n - x_{\max}$	$n(\text{Ag})_0 + 2x_{\max}$	$n_2 + x_{\max}$

3.2. (1pt)

Si Ag^{+} est le réactif limitant, il est totalement consommé soit $n_1 - 2x_{\max} = 0$ soit $C_1.V_1 - 2x_{\max} = 0$

$$\text{D'où } x_{\max} = \frac{C_1.V_1}{2} = \frac{1,0.10^{-1} \times 20.10^{-3}}{2} = \mathbf{1,0.10^{-3} \text{ mol}}$$

Si Cu est le réactif limitant, $n(\text{Cu})_0 - x_{\max} = 0$ d'où $x_{\max} = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{63,5} = 1,6.10^{-2} \text{ mol}$

Ag^{+} conduit à la valeur de l'avancement maximal la plus faible, il s'agit donc du réactif limitant et $x_{\max} = \mathbf{1,0.10^{-3} \text{ mol}}$.

3.3. (0,5pt)

$$[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}]_f = \frac{C_2.V_2 + x_{\max}}{V_2} = \frac{5,0.10^{-2} \times 20.10^{-3} + 1,0.10^{-3}}{20.10^{-3}} = \mathbf{1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}.$$

3.4. (1pt)

La pile cesse de fonctionner lorsque le système chimique atteint l'état d'équilibre. On a vu que pour cette réaction $x_{\text{eq}} = x_{\max}$. De plus, $Q = n(e^{-}).F$ et d'après les demi-équations électroniques, 2 moles d'électrons sont échangées pour une mole de Cu consommée. On a donc $n(e^{-}) = 2.x_{\max}$ d'où $Q = 2.x_{\max}.F = 2 \times 1,0.10^{-3} \times 96,5.10^3 = \mathbf{1,9.10^2 \text{ C}}$

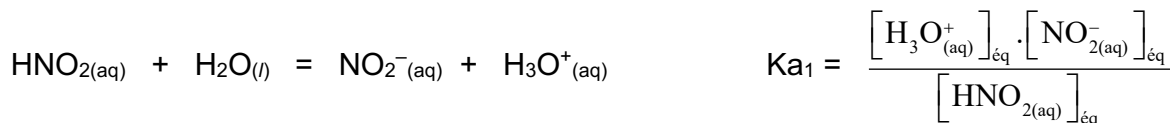
3.5. (0,5pt)

$$\text{On sait que } 1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C d'où } \chi = \frac{Q}{3600} = \frac{193}{3600} = \mathbf{54.10^{-3} \text{ A.h}} = 54 \text{ mA.h}$$

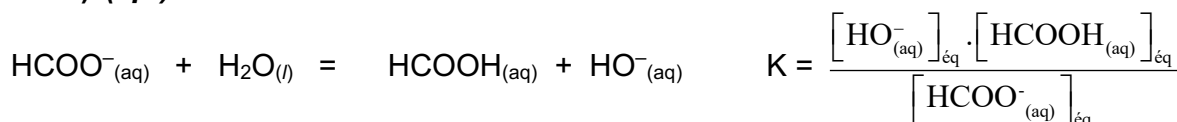
EXERCICE II. pH D'UN MELANGE (8 points)

I – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

I.1. a) (1pt)

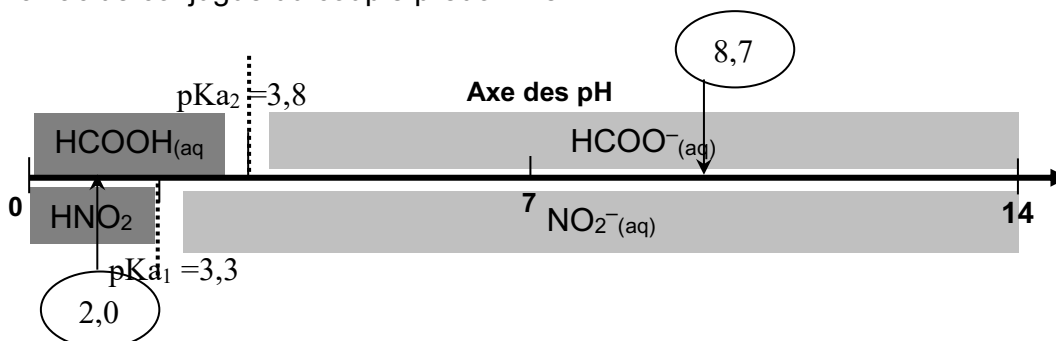


I.1. b) (1pt)



I.2. a) (0,5pt)

Pour $\text{pH} < \text{pK}_a$ l'acide conjugué du couple prédomine.



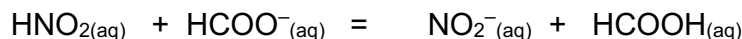
I.2. b) (0,5pt)

La solution d'acide nitreux a un pH de 2,0 ; l'espèce prédominante est l'acide nitreux $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$.

La solution de méthanoate de sodium a un pH de 8,7 ; l'espèce prédominante est l'ion méthanoate $\text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})}$.

II – ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

II.1. a) (0,5pt)



II.1. b) (0,5pt)

Après simplification, on obtient : $Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_i \cdot [\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}]_i}{[\text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})}]_i \cdot [\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_i}$

Dans l'état initial, il n'y a pas encore d'acide méthanoïque et d'ions nitrite $\text{NO}_{2^{-}}$ de formés, donc $Q_{r,i} = 0$.

II.1. c) (1pt)

Après simplification, on obtient : $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$

Or $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$ et $K_{a2} = \frac{[\text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$

$$\text{Donc } \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{NO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}} \times \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}$$

On obtient donc bien $Q_{R,\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{-pK_{a1} + pK_{a2}}$ soit $Q_{R,\text{éq}} = 10^{-3,3+3,8} = 10^{0,5} = 3,2$

II.1. d) (0,5pt)

$Q_{r,i} < Q_{r,\text{éq}}$ La réaction va évoluer dans le sens direct.

II.2. a) (0,5pt)

Équation	$\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} = \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$	$n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{NO}_2^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{HCOOH}_{(\text{aq})})$
État initial	$x = 0$	n_1	n_2	0	0
État intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État d'équilibre	$x = x_{\text{éq}}$	$n_1 - x_{\text{éq}}$	$n_2 - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

II.2. b) (1pt)

$$[\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{n_1 - x_{\text{éq}}}{2v}$$

$$[\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{4,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{n_2 - x_{\text{éq}}}{2v}$$

$$[\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{8,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 12 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{2v}$$

$$[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

II.2. c) (0,5pt)

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}}} \text{ soit } Q_{r,\text{éq}} = \frac{0,0825^2}{0,0175 \times 0,1175} = 3,3. \text{ Les valeurs obtenues sont les mêmes à 3\% près.}$$

II.3. (0,5pt)

Pour le couple $\text{HNO}_{2(\text{aq})} / \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ on a $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$

$$\text{pH} = 3,3 + \log \left(\frac{0,0825}{0,0175} \right) = 4.$$