DS n°1 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES

Correction Problème n°1 : Le chlorure de zinc en solution aqueuse (Agro-Véto B 2023)

B1.

	$ZnCl_{2(aq)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$2\ Cl^-_{(aq)}$	K
état initial	c	0	c_{HCl}	
état final	$c-x_{eq}$	x_{eq}	$c_{HCl}+2x_{eq}$	

B2.
à l'état final d'équilibre $Q_{eq} = K = 1/\beta_2$
avec $Q_{eq} = x_{eq}.(c_{HCl}+2x_{eq})^2/(c-x_{eq})$
Il vient : $\mathbf{1/\beta_2 = x_{eq}.(c_{HCl}+2x_{eq})^2/(c-x_{eq})}$

B3.
Dans la solution A :

la concentration apporté en $ZnCl_2$ vaut :
$c = (m(ZnCl_2)/M(ZnCl_2)) / V$ $ZnCl_2$ est entièrement solubilisé, l'énoncé précise que les solutions ne sont pas saturées.
$c = (1,36/136,4) / 0,1$
$c = 0,10\ mol.L^{-1}$
Ce qui est cohérent avec les conditions de la figure 1.

$c_{HCl} = 0,10\ mol.L^{-1}$ soit $\log (c_{HCl}) = -1$
par lecture graphique sur la figure 1, on obtient $\log (x_{eq}) = -1$
soit $x_{eq} = 0,10\ mol.L^{-1}$

On a donc à l'équilibre :
$[Zn^{2+}] = x_{eq} = 0,10\ mol.L^{-1}$
$[Cl^-] = c_{HCl}+2x_{eq} = 0,30\ mol.L^{-1}$
$[ZnCl_2]$ se calcule avec la constante thermodynamique :
$1/\beta_2 = ([Zn^{2+}].[Cl^-]^2)/[ZnCl_2]$
$[ZnCl_2] = \beta_2 .[Zn^{2+}].[Cl^-]^2 = 10^{-0,6} \times 0,10 \times 0,30^2$
$[ZnCl_2] = 2,3.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

Composition de la solution A :
$[Zn^{2+}] = 0,10\ mol.L^{-1}$
$[Cl^-] = 0,30\ mol.L^{-1}$
$[ZnCl_2] = 2,3.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

B4.
Raisonnons sur 1 L de solution.
La densité valant 1,19, 1 L de solution pèse 1,19 kg = 1190 g.
La solution contient 37 % en masse de HCl, soit m(HCl) = 0,37 × 1190 = 440 g.
ceci correspond à n(HCl) = m(HCl)/M(HCl) = 440 / 36,5 = 12,1 mol

La concentration de l'acide chlorhydrique fumant est donc de $12,1\ mol.L^{-1}$.

B5.
La solution B est encore dans les conditions de la figure 1 car c = 0,10 mol.L-1.
c_{HCl} = 12,1 mol.L^{-1} soit log (c_{HCl}) = 1,1
par lecture graphique sur la figure 1, on obtient log (x_{eq}) = -2,5
soit $x_{eq} = 3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1}

On a donc à l'équilibre :
$[Zn^{2+}] = x_{eq} = 3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1}
$[Cl^-] = c_{HCl}+2x_{eq} = 12{,}1$ mol.L^{-1}
$[ZnCl_2] = c-x_{eq} = 9{,}7.10^{-2}$ mol.L^{-1}

Composition de la solution B :
$[Zn^{2+}] = 3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1}
$[Cl^-] = 12{,}1$ mol.L^{-1}
$[ZnCl_2] = 9{,}7.10^{-2}$ mol.L^{-1}

B6.
En conclusion, dans la solution A, l'espèce prédominante contenant le zinc est Zn^{2+}, et $ZnCl_2$ dans la solution B.

Correction Problème n°2 : Conformité réglementaire de l'isomalt commercial (Agro-Véto ATS Bio 2022)

1.
$R\text{-}CO_2^- + 3\,H^+ + 2\,e^- = R\text{-}CHO + H_2O$

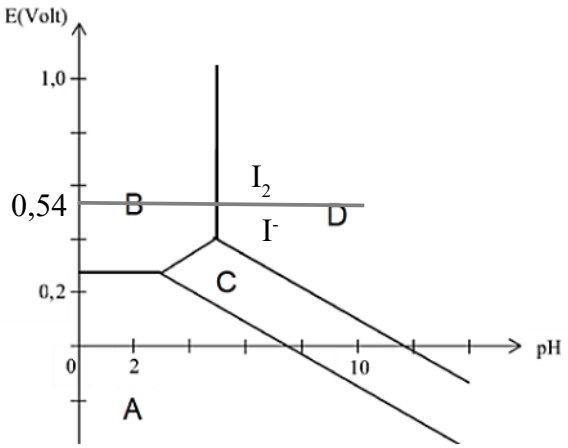
2.
$R\text{-}CO_2^- + 3\,H^+ + 2\,e^- = R\text{-}CHO + H_2O$ (1)
$2\,Cu^{2+} + H_2O + 2\,e- = Cu_2O + 2\,H^+$ (2)
(2) – (1) donne :
$2\,Cu^{2+} + R\text{-}CHO + 2\,H_2O = R\text{-}CO_2^- + Cu_2O + 5\,H^+$

Le milieu étant basique, on ajoute formellement « 5 OH– ». après simplification, on obtient :
(R_1) $2\,Cu^{2+} + R\text{-}CHO + 5\,OH^- = R\text{-}CO_2^- + Cu_2O + 3\,H_2O$

3.
On calcule le nombre d'oxydation du cuivre dans chaque espèce (en prenant no(O) = –II et no(H) = +I).
Pour attribuer les domaines, quand E augmente alors no(Cu) augmente d'où A et C. Pour B et D, quand le pH augmente, l'espèce gagne OH–.

espèce	Cu	$Cu(OH)_2$	Cu_2O	Cu^{2+}
no(Cu)	0	+II	+I	+II
domaine	**A**	**D**	**C**	**B**

4.
couple I_2/I^- :
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$
$E = E° + 0{,}06/2.\log([I_2]/[I^-]^2)$
à la frontière $E \approx E° = 0{,}54$ V



I_2 et Cu_2O (C) ont des domaines disjoints donc ils réagissent ensemble.
I_2 est réduit en I^-.
Cu_2O est oxydé en Cu(+II).
Le milieu étant acide, Cu_2O est oxydé en Cu^{2+}.
D'où le bilan (R_2).

5.
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$
$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$

Il vient l'équation-bilan de la réaction de titrage :
$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$

$\log K° = n/0{,}06 \times (E°(Ox) - E°(Red))$
avec n = 2, Ox étant I_2 et Red $S_2O_3^{2-}$.
$\log K° = 2/0{,}06 \times (E°(I_2/I^-) - E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$
$\log K° = 2/0{,}06 \times (0{,}54 - 0{,}08) = 15{,}3$
$K° = 10^{+15{,}3}$

6.
Le diiode restant est dosé par le thiosulfate.
À l'équivalence : $n(I_2)_{restant}/1 = n(S_2O_3^{2-})/2$
$n(I_2)_{restant} = [S_2O_3^{2-}].V_{eq}/2 = 0{,}050 \times 14{,}0.10^{-3} / 2$
$\mathbf{n(I_2)_{restant} = 3{,}5.10^{-4}}$ **mol**

7.
On réalise un dosage en retour sur le diiode :
$n(I_2)_{introduit} = n(I_2)_{consommé\ par\ R2} + n(I_2)_{restant}$

$n(I_2)_{introduit} = [I_2].V_{I2} = 0{,}025 \times 20.10^{-3}$
$n(I_2)_{introduit} = 5{,}0.10^{-4}$ mol

$n(I_2)_{consommé\ par\ R2} = n(I_2)_{introduit} - n(I_2)_{restant}$
$n(I_2)_{consommé\ par\ R2} = 5{,}0.10^{-4} - 3{,}5.10^{-4} = 1{,}5.10^{-4}$

(R_2) $Cu_2O_{(s)} + I_{2(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} = 2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$
D'après R_2, $n(I_2)_{consommé\ par\ R2} / 1 = n(Cu_2O) / 1$
$\mathbf{n(Cu_2O) = 1{,}5.10^{-4}}$ **mol**

7.
(R_1) $2\ Cu^{2+} + R\text{-}CHO + 5\ OH^- = R\text{-}CO_2^- + Cu_2O + 3\ H_2O$
Cu^{2+} est introduit en excès et la réaction étant totale, $n(R\text{-}CHO)_{échantillon} / 1 = n(Cu_2O)_{formé} / 1$
$\mathbf{n(R\text{-}CHO) = 1{,}5.10^{-4}}$ **mol**

8.
$m(R\text{-}CHO) = n(R\text{-}CHO).M = 1{,}5.10^{-4} \times 342 = 0{,}0513$ g
L'échantillon a une masse de 3,3 g.
0,0513 / 3,3 = 0,016
Le pourcentage massique de palatinose est de 1,6 % dans l'échantillon.
Il est inférieur à 2 % donc il peut être commercialisé.

Correction Problème n°3 : Titrage de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent (Agro-Véto ATS Bio 2019)

Exploitation du titrage 1

Le diiode I_2 introduit en excès oxyde entièrement la vitamine C.
$I_2 + 2\ e^- = 2\ I^-$
$Asc + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2Asc$
soit le bilan (1) $\mathbf{I_2 + H_2ASc = 2\ I^- + Asc + 2\ H^+}$ K_1
$\log K_1 = 2/0{,}06 \times (E°(I_2/I^-) - E°(Asc/H_2Asc)) = 2/0{,}06 \times (0{,}54 – 0{,}13) = 13{,}7$
$K_1 = 10^{+13{,}7}$, la réaction est bien totale

Le diiode qui n'a pas réagi est dosé par le thiosulfate.
$I_2 + 2\ e^- = 2\ I^-$
$S_4O_6^{2-} + 2\ e^- = 2\ S_2O_3^{2-}$
soit le bilan (2) $\mathbf{I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}}$ K_2
$\log K_2 = 2/0{,}06 \times (E°(I2/I-) - E°(S4O62-/S2O32-)) = 2/0{,}06 \times (0{,}54 – 0{,}08) = 15{,}3$
$K_2 = 10^{+15{,}3}$, la réaction est bien totale

On réalise un retour en retour :
$\mathbf{n(I_2)_{initial} = n(I_2)_{consommé} + n(I_2)_{restant}}$

$n(I_2)_{initial} = C_{diiode}.V_I = 0{,}050 \times 20.10^{-3}$
$\mathbf{n(I_2)_{initial} = 1{,}0.10^{-3}\ mol}$

par (1) : $n(I_2)_{consommé}/1 = n(H_2Asc)/1$
$\mathbf{n(I_2)_{consommé} = n(H_2Asc)}$

à l'équivalence de (2) : $n(I_2)_{restant}/1 = n(S_2O_3^{2-})/2$
$n(I_2)_{restant} = C_{thio}.V_{eq}/2 = 0{,}10 \times 8{,}6{,}10^{-3} / 2$
$\mathbf{n(I_2)_{restant} = 4{,}3.10^{-4}\ mol}$

Il vient :
$n(H_2Asc) = 1{,}0.10^{-3} – 4{,}3.10^{-4}$
$\mathbf{n(H_2Asc) = 5{,}7.10^{-4}\ mol}$

Seuls 10 mL des 100 mL de la solution S sont dosés.
Donc $n(H_2Asc)_S = 5{,}7.10^{-3}$ mol
$m(H_2Asc)_S = n(H_2Asc) \times M(H_2Asc) = 5{,}7.10^{-3} \times 176$
$\mathbf{m(H_2Asc)_S = 1{,}00\ g}$

Exploitation du titrage 2

réaction de titrage : $\mathbf{H_2Asc + OH^- = HAsc^- + H_2O}$ K
$\log K = pK_a(H_2O/OH^-) - pK_a(H_2Asc/HAsc^-) = 14 – 4,2 = 9,8$
$K = 10^{+9,8}$, la réaction est bien totale

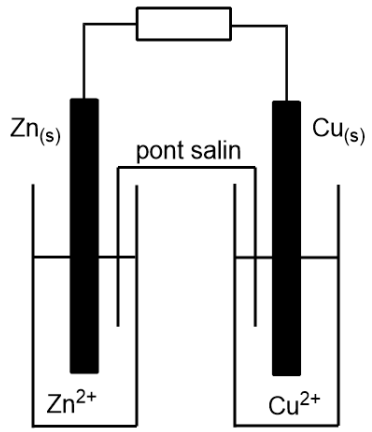
à l'équivalence : $n(H_2Asc)/1 = n(OH^-)/1$
$n(H_2Asc) = [OH^-].V_{eq}$
Avec la méthode de la dérivée, on évalue V_{eq} comme le volume au maximum de la dérivée :
$\mathbf{V_{eq} = 13,1\ mL}$.
$n(H_2Asc) = 0,050 \times 13,1.10^{-3}$
$n(H_2Asc) = 6,55.10^{-4}$ mol
Seuls 10 mL des 100 mL de la solution S sont dosés.
Donc $n(H_2Asc)_S = 6,55.10^{-3}$ mol
$m(H_2Asc)_S = n(H_2Asc)\times M(H_2Asc) = 6,55.10^{-3} \times 176$
$\mathbf{m(H_2Asc)_S = 1,15\ g}$

La première méthode donne un résultat cohérent avec la notice.
Le titrage direct acido-basique surestime de manière non négligeable la masse de vitamine C.
On remarque en effet la présence d'acide citrique dans la liste des excipients.
Cet acide est dosé en même temps que la vitamine C ce qui explique la surestimation du volume équivalent.

La deuxième méthode reposant sur le titrage acido-basique n'est donc pas performante.
On utilisera donc le titrage redox en retour.

Correction Problème n°4 : MOXIE (CCINP TSI 2023)

Q1.



Q2.
E°(Cu^{2+}/Cu) étant largement supérieur à E°(Zn^{2+}/Zn),
la lame de cuivre est la cathode et donc le siège d'une réduction : $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$
la lame de zinc est l'anode et donc le siège d'une oxydation : $Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$

Q3.
Dans les fils électriques, les porteurs de charge sont les **électrons**.
Ils se déplacent de l'anode – à la cathode +.

Q4.
Dans le pont salin, les porteurs de charge sont des **ions**.

Le pont permet de **fermer le circuit électrique** et de **séparer des deux compartiments afin que la réaction directe entre Zn et Cu^{2+} n'ait pas lieu**.

Q5.
D'après les couples donnés, H_2 est oxydé en H^+ et O_2 est réduit en H_2O.
H_2 est donc le combustible de la pile.

Q6.
(1) $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$
(2) $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$

Q7.
$E_1 = E°(H^+/H_2) + 0{,}06/2.\log([H^+]^2/P(H_2))$
$E_2 = E°(O_2/H_2O) + 0{,}06/4.\log(P(O_2).[H^+]^4)$

Q8.
H_2 est oxydé à l'anode (–), O_2 est réduit à la cathode (+).
$U = E(+) – E(–) = E_2 – E_1$
$U = E°(O_2/H_2O) + 0,06/4.\log(P(O_2).[H^+]^4) – (E°(H^+/H_2) + 0,06/2.\log([H^+]^2/P(H_2)))$
car $a(H_2O) = 1$ (liquide)

Rien n'est précisé sur la pression des gaz.
$U = E°(O_2/H_2O) – E°(H^+/H_2) + 0,06/4.\log(P(O_2)) + 0,06.\log([H^+]) + 0,06/2.\log(P(H_2)) – 0,06.\log([H^+])$

$\mathbf{U = E°(O_2/H_2O) – E°(H^+/H_2) + 0,06/4.\log(P(O_2).P(H_2)^2)}$

Q9.
On commence par placer les porteurs de charge :
3 : électrons et 6 : O^{2-}

Le côté gauche produit les électrons, il s'y produit une oxydation : celle de H_2 en H_2O
1 : $H_{2(g)}$; 4 : $H_2O_{(\ell)}$+$H_{2(g)}$ et 8 : anode

Le côté droit consomme les électrons, il s'y produit une réduction : celle de O_2 en H_2O
2 : air (dont $O_{2(g)}$) ; 5 : air appauvri et 7 : cathode

Q10.
$n(H_2) = m(H_2)/M(H_2) = 1500 / 2$
$n(H_2) = 750$ mol

$P.V = n(H_2).R.T$
$V = 750 \times 8,31 \times (273 + 20) / 1.10^5$
$V = 18,3$ m³

Ce volume est trop important pour être placé sur un véhicule !

Q11.
(1) $2\ H^+ + 2\ e^- = H_2$
(2) $O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$
en pile le bilan est (2) – 2×(1) soit $O_{2(g)} + 2\ H_{2(g)} = 2\ H_2O_{(\ell)}$

L'électrolyse est le bilan inverse soit :
$\mathbf{2\ H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 2\ H_{2(g)}}$

Q12.
d'après le document 2 :
à l'électrode (–) : (1) $2\ CO_2 + 4\ e^- = 2\ CO + 2\ O^{2-}$
à l'électrode (+) : (2) $2\ O^{2-} = O_2 + 4\ e^-$
le bilan est donc (1) + (2) :
$\mathbf{2\ CO_{2(g)} = 2\ CO_{(g)} + O_{2(g)}}$

Q13.
Le but de cette électrolyse est de **produire du dioxygène pour la respiration humaine** :
à partir du CO_2 présent dans l'atmosphère martienne ;
à partir du CO_2 produit par la respiration humaine dans la station spatiale.