

<b>DS n°4</b> <b>SOLUTIONS AQUEUSES</b>
--

**Problème n°1 : Les batteries soufre-sodium**

Les batteries soufre-sodium ont été développées en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques. Elles présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré.

Nous allons dans un premier temps déterminer s'il est possible de constituer cette pile en milieu aqueux, à 25°C.

1. Qu'advient-il à du sodium solide placé dans de l'eau pure ?
2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation sachant que la solution devient basique.
3. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction précédente, à partir des potentiels standard des couples redox mis en jeu et du produit ionique de l'eau.
4. Faire l'application numérique et commenter.

On place 0,050 mol de soufre solide ainsi que 0,10 mol de pentasulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_5$  dans 1,0 L d'une solution tampon aqueuse de pH 10,0, dans laquelle la concentration en ions hydrogènesulfure  $\text{HS}^-$  vaut initialement 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. Le pentasulfure de sodium se dissocie complètement dans l'eau en ses ions constitutifs.

5. Déduire de la position du soufre dans la classification périodique son nombre d'oxydation minimal en le justifiant.
6. Donner la formule de Lewis de l'ion pentasulfure  $\text{S}_5^{2-}$  en admettant que l'enchaînement des atomes de soufre est linéaire.
7. Calculer le nombre d'oxydation moyen du soufre dans l'ion pentasulfure, ainsi que le nombre d'oxydation de chaque soufre dans l'anion moléculaire.
8. Montrer que le potentiel standard  $E^\circ_6$  du couple  $\text{S}_{(s)}/\text{S}_5^{2-}$  s'exprime par  $E^\circ_6 = 5.E^\circ_4 - 4.E^\circ_5$ . Le calculer.
9. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . En déduire l'espèce à considérer dans le cadre de la solution étudiée.
10. Tracer le diagramme de stabilité des espèces redox du soufre en solution aqueuse tamponnée à pH = 10,0, en considérant les espèces soufrées solubles à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. Indiquer la nature des domaines (existence ou prédominance).
11. D'après le diagramme précédent, en déduire la réaction qui se produit dans le système, puis déterminer sa composition à l'état final et son potentiel d'équilibre.

La batterie soufre-sodium fonctionne, en réalité, à haute température ( $T = 600 \text{ K}$ ). À une telle température, tous les réactifs et tous les produits de réaction sont à l'état liquide. Elle comporte deux compartiments  $C_1$  et  $C_2$  séparés par un électrolyte solide.  $C_1$  contient du soufre liquide et  $C_2$  du sodium liquide. L'électrolyte est une solution solide d'alumine  $\beta$  et d'aluminate de sodium contenant 5 à 10 % d'oxyde de sodium. À  $T = 600 \text{ K}$ , cette paroi est perméable aux seuls ions sodium.

Lors de la décharge de la pile, il y a formation d'ions sodium  $\text{Na}^+$  et d'ions pentasulfure  $\text{S}_5^{2-}$  qui sont en équilibre avec du pentasulfure de sodium liquide  $\text{Na}_2\text{S}_{5(\ell)}$ , non miscible avec le soufre.

L'équation de fonctionnement s'écrit :  $2 \text{Na}_{(\ell)} + 5 \text{S}_{(\ell)} = 2 \text{Na}^+ + \text{S}_5^{2-}$   
et on a de plus l'équilibre  $2 \text{Na}^+ + \text{S}_5^{2-} = \text{Na}_2\text{S}_{5(\ell)}$

12. Déterminer quelle électrode est l'anode et quelle électrode est la cathode, et donner les polarités de la pile.
13. Schématiser la pile en fonctionnement et faire figurer le déplacement des porteurs de charge dans chaque portion du dispositif.
14. À  $600 \text{ K}$ , la fem standard vaut  $\Delta E^\circ = 1,98 \text{ V}$ , calculer la fem  $\Delta E$  de la pile à  $600 \text{ K}$  sachant que les concentrations des ions valent  $[\text{Na}^+] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{S}_5^{2-}] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Une batterie sodium-soufre se compose de 4 couplages en parallèle de 96 cellules en série. La masse de cette batterie est  $265 \text{ kg}$ . Les cellules font 55 % de la masse totale.

Les données techniques d'une cellule sont :  
masse  $400 \text{ g}$  ;  
capacité  $39 \text{ A.h}$  ;  
tension à vide  $2,08 \text{ V}$  ;  
résistance interne  $7 \text{ m}\Omega$  ;

15. Pour la batterie, calculer :
  - la capacité  $Q$ .
  - la tension à vide de cette batterie.
  - la résistance interne de cette batterie.
  - l'énergie stockée (en  $\text{W.h}$ ).
16. Avec cette batterie, quelle est l'autonomie d'une voiture qui consomme une énergie moyenne de  $100 \text{ W.h.km}^{-1}$  ?

**Données :**

Numéro atomique :  $Z(S) = 16$ .

Classification périodique :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	← colonnes
1	1 <b>H</b> Hydrogène 1,0																	2 <b>He</b> Hélium 4,0	
2	3 <b>Li</b> Lithium 6,9	4 <b>Be</b> Béryllium 9,0											5 <b>B</b> Bore 10,8	6 <b>C</b> Carbone 12,0	7 <b>N</b> Azote 14,0	8 <b>O</b> Oxygène 16,0	9 <b>F</b> Fluor 19,0	10 <b>Ne</b> Neon 20,2	
3	11 <b>Na</b> Sodium 23,0	12 <b>Mg</b> Magnésium 24,3											13 <b>Al</b> Aluminium 27,0	14 <b>Si</b> Silicium 28,1	15 <b>P</b> Phosphore 31,0	16 <b>S</b> Soufre 32,1	17 <b>Cl</b> Chlore 35,5	18 <b>Ar</b> Argon 39,9	40
4	19 <b>K</b> Potassium 39,1	20 <b>Ca</b> Calcium 40,1	21 <b>Sc</b> Scandium 45,0	22 <b>Ti</b> Titane 47,9	23 <b>V</b> Vanadium 50,9	24 <b>Cr</b> Chrome 52,0	25 <b>Mn</b> Manganèse 54,9	26 <b>Fe</b> Fer 55,8	27 <b>Co</b> Cobalt 58,9	28 <b>Ni</b> Nickel 58,7	29 <b>Cu</b> Cuivre 63,5	30 <b>Zn</b> Zinc 65,4	31 <b>Ga</b> Gallium 69,7	32 <b>Ge</b> Germanium 72,6	33 <b>As</b> Arsenic 74,9	34 <b>Se</b> Sélénium 79,0	35 <b>Br</b> Brome 79,9	36 <b>Kr</b> Krypton 83,8	84
5	37 <b>Rb</b> Rubidium 85,5	38 <b>Sr</b> Strontium 87,6	39 <b>Y</b> Yttrium 88,9	40 <b>Zr</b> Zirconium 91,2	41 <b>Nb</b> Niobium 92,9	42 <b>Mo</b> Molybdène 95,9	43 <b>Tc</b> Technétium 98,9	44 <b>Ru</b> Ruthénium 101,1	45 <b>Rh</b> Rhodium 102,9	46 <b>Pd</b> Palladium 106,4	47 <b>Ag</b> Argent 107,9	48 <b>Cd</b> Cadmium 112,4	49 <b>In</b> Indium 114,8	50 <b>Sn</b> Étain 118,7	51 <b>Sb</b> Antimoine 121,7	52 <b>Te</b> Tellure 127,6	53 <b>I</b> Iode 126,9	54 <b>Xe</b> Xénon 131,3	129

Potentels standard à  $\text{pH} = 0$  et à  $25^\circ\text{C}$  en solution aqueuse :

couple	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})$	$\text{S}(\text{s})/\text{HS}^-$	$\text{S}_5^{2-}/\text{HS}^-$	$\text{S}(\text{s})/\text{S}_5^{2-}$
$E^\circ$ (V)	$E^\circ_1 = 0,00$	$E^\circ_2 = 1,23$	$E^\circ_3 = -2,70$	$E^\circ_4 = -0,060$	$E^\circ_5 = 0,00$	$E^\circ_6$

à  $T = 298 \text{ K}$  :  $2,3RT/F = 0,060 \text{ V}$

à  $T = 600 \text{ K}$  :  $2,3RT/F = 0,120 \text{ V}$

Pour l'accumulateur soufre-sodium à  $600 \text{ K}$  :

couple  $\text{S}(\ell)/\text{S}_5^{2-}$  :  $E^\circ_7$

couple  $\text{Na}^+/\text{Na}(\ell)$  :  $E^\circ_8$

$\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$

$\text{pK}_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$

produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

**Problème n°2 : Dosage du glucose dans le Red Bull® (E3A PSI 2018)**

Dans cette partie, on s'intéresse à un protocole permettant de déterminer la quantité de glucose dans une canette de Red Bull®. Cette méthode, dite en retour, consiste à faire réagir le glucose avec une solution aqueuse de diiode en excès (de concentration connue), puis à doser le diiode restant avec une solution de thiosulfate de sodium.

**Document 1 : Composition d'une canette de 250 mL de Red Bull® :**

Taurine : 1000 mg  
Glucuronolactone : 600 mg  
Caféine : 80 mg  
Saccharose : 21,5 g  
Glucose : 5,25 g  
Inosite : 50 mg  
Niacine : 20 mg  
Vitamine B6 : 5 mg  
Acide pantothénique : 5 mg  
Vitamine B12 : 0,005 mg  
Adjuvants et additifs :  
acide citrique (E330) – arômes naturels et artificiels – colorants (caramel et riboflavine)



**Données :**

Potentiels standard à pH = 0 :

$E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$  ;  $E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,19 \text{ V}$  ;  $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

## L'iode en solution aqueuse

On analyse dans un premier temps le diagramme potentiel-pH de l'élément iode représenté sur la figure 1. On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : diiode  $I_{2(aq)}$ , ions iodate  $IO_3^-_{(aq)}$  et ions iodure  $I^-_{(aq)}$ . La concentration de chacune des espèces iodées est égale à  $c_T = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sur les frontières.

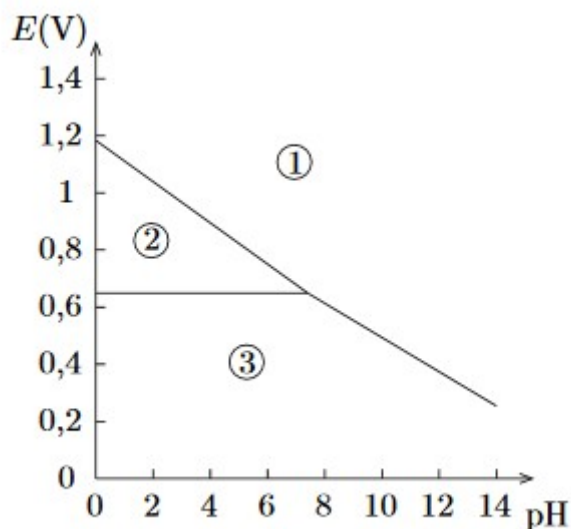


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH de l'iode.

En notant  $T$  la température, on pourra utiliser l'approximation suivante dans les calculs :  
 $RT/F \ln x = 0,06 \log x$  (en V)

1. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans les trois espèces citées. En déduire l'espèce prédominante dans chacun des domaines (①, ②, ③) du diagramme.
2. En utilisant la relation de Nernst et la convention de tracé du diagramme, établir l'équation  $E_{2-3} = f(pH)$  de la frontière séparant les domaines ② et ③.
3. De la même manière, établir l'équation  $E_{1-2} = f(pH)$  de la frontière séparant les domaines ① et ②.
4. Déterminer par le calcul les coordonnées du point d'intersection des frontières, et vérifier les valeurs obtenues à l'aide du diagramme.

## Principe du dosage

On détaille ci-dessous le protocole expérimental du dosage :

- Étape 1 : on introduit dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 20,0$  mL d'une solution de diiode de concentration  $c_1 = 0,0500$  mol·L<sup>-1</sup>.
- Étape 2 : on ajoute dans l'erlenmeyer 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) à 2,5 mol·L<sup>-1</sup>. La solution se décolore.
- Étape 3 : on ajoute au mélange précédent un volume  $V_0 = 2,00$  mL de Red Bull® de concentration en glucose  $c_0$  inconnue. On bouche l'erlenmeyer, on l'agite et on laisse agir 30 minutes à l'obscurité.
- Étape 4 : après cette attente, on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) à 2 mol·L<sup>-1</sup>. La coloration brune réapparaît.
- Étape 5 : on remplit une burette d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $c_2 = 0,100$  mol·L<sup>-1</sup> et on titre le contenu de l'erlenmeyer en présence d'empois d'amidon. On observe une décoloration complète de la solution pour un volume versé de thiosulfate de sodium noté  $V_2$ .

On indique que  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  a une coloration brune en solution ; les ions  $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  sont incolores en solution.

5. À la lumière du diagramme E-pH de l'iode (voir figure 1), quelle réaction s'est produite lors de l'étape 2 ? Écrire l'équation de cette réaction.

6. Comment se nomme ce type de réaction ? En donner une définition précise.

7. Lors de l'étape 3, le glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{aq})}$  est oxydé en ions gluconate  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-_{(\text{aq})}$  par les ions iodate  $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$  en milieu basique. Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction des couples concernés, puis la réaction bilan qui se produit pendant cette étape.

8. À la lumière du diagramme E-pH, quelle réaction s'est produite au cours de l'étape 4 ? Écrire l'équation de cette réaction, puis nommer ce type de réaction.

9. Lors du dosage (étape 5), le diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  restant est réduit en ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  ; il se forme au cours de cette réaction des ions tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$ . Écrire l'équation bilan du titrage.

10. En exploitant les potentiels standard des couples en présence, déterminer, littéralement puis numériquement, la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de titrage. Cette dernière peut-elle être considérée comme totale ?

### Exploitation des résultats expérimentaux

Après avoir répété ce protocole trois fois, l'expérimentateur mesure un volume moyen  $V_2 = 15,4$  mL. On cherche à en déduire la concentration en glucose  $c_0$  dans le volume  $V_0$  de Red Bull®.

11. Exprimer littéralement, en fonction de  $c_1$  et  $V_1$ , la quantité de diiode  $n_1$  initiale (étape 1).
12. Exprimer littéralement, en fonction de  $c_2$  et  $V_2$ , la quantité de diiode  $n_2$  présente dans l'erenmeyer avant le titrage (étape 5).
13. Exprimer littéralement, en fonction de  $n_1$  et  $n_2$ , la quantité d'ions iodate  $n_3$  ayant réagi avec le glucose (étape 3). En supposant cette réaction totale, et en considérant que le glucose est le réactif limitant de cette réaction, en déduire la quantité de glucose  $n_0$  ayant réagi.
14. En déduire enfin la concentration  $c_0$  en fonction de  $c_1$ ,  $V_1$ ,  $c_2$ ,  $V_2$  et  $V_0$ . Calculer numériquement  $c_0$ .
15. Déduire de la question précédente la masse  $m$  de glucose présente dans une canette de Red Bull® de volume  $V = 250$  mL. Confronter cette valeur expérimentale à celle donnée dans le document 1.