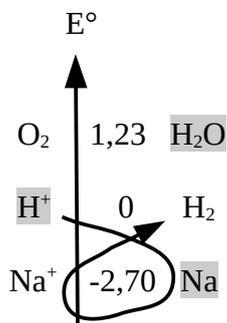


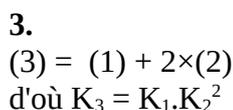
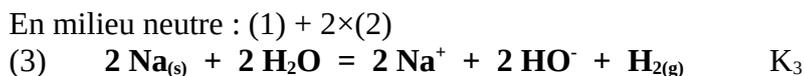
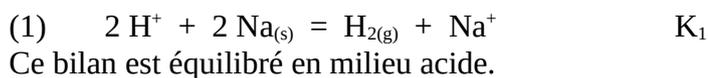
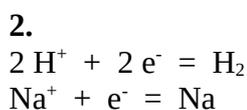
**DS n°4 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES**

Correction Problème n°1 : Les batteries soufre-sodium

1.
Échelle de E°



Le sodium est oxydé par l'eau.



$\log K_1 = 2/0,06. (E^\circ_1 - E^\circ_3) = 90$

$K_1 = 10^{\frac{E^\circ_1 - E^\circ_3}{0,03}}$

$K_2 = K_e$

$K_3 = K_e^2 \cdot 10^{\frac{E^\circ_1 - E^\circ_3}{0,03}}$

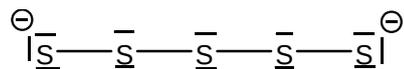


5.
Le soufre est dans la 16^e colonne, il doit **gagner 2 électrons pour atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche** et ainsi être stable.
n.o.(min) = -II

6.

Le soufre possède 6 électrons de valence.

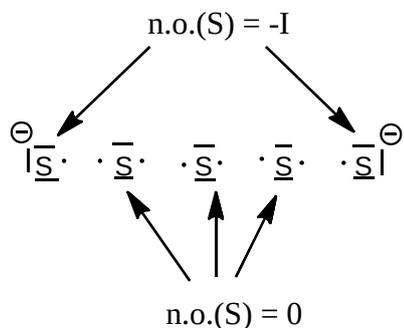
S_5^{2-} possède : $5 \times 6 + 2 = 32$ électrons de valence soit 16 doublets



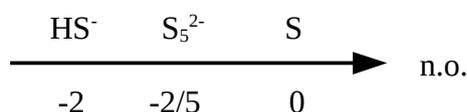
7.

$S_5^{2-} : 5x = -2$

n.o.(moyen) = -2/5



8.



relation barycentrique :

$$(0 - (-2)) \cdot E_4 = (-2/5 - (-2)) \cdot E_5 + (0 - (-2/5)) \cdot E_6$$

$$2 \cdot E_4 = 8/5 \cdot E_5 + 2/5 \cdot E_6$$

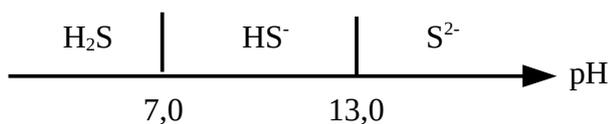
$$\text{soit } E_6 = 5 \cdot E_4 - 4 \cdot E_5$$

$$E_6 = -0,30 \text{ V}$$

9.

Domaine de prédominance de H_2S :

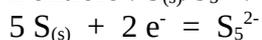
(les frontières sont données par les pK_a)



La solution étudiée est tamponnée à $pH = 10,0$. **L'unique espèce à considérer est donc HS^-** (les autres peuvent être négligées).

10.

frontière : $S_{(s)}/S_5^{2-}$:



$$E = E_6 + 0,06/2 \cdot \log(1/[S_5^{2-}]) \text{ avec } [S_5^{2-}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

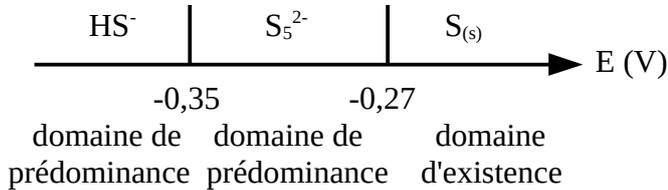
$$E = -0,27 \text{ V}$$

frontière S_5^{2-}/HS^-



$$E = E^\circ_5 + 0,06/8 \cdot \log([S_5^{2-}] \cdot [H^+]^5 / [HS^-]^5) \text{ avec } [S_5^{2-}] = [HS^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [H^+] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (pH = 10,0)}$$

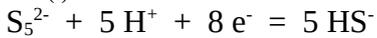
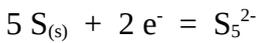
$$E = -0,35 \text{ V}$$



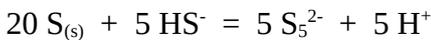
11.

On met en présence HS^- , S_5^{2-} et $S_{(s)}$.

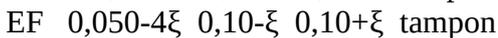
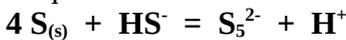
HS^- et $S_{(s)}$ ne peuvent pas coexister car ils ont des domaines disjoints.



on obtient :



ce qui donne



Le réactif limitant est $S_{(s)}$: $0,050 - 4 \cdot \xi = 0$ d'où $\xi = 0,0125 \text{ mol}$

État final

$$[HS^-] = 8,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[S_5^{2-}] = 1,13 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H^+] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (solution tampon de pH = 10,0)}$$

$S_{(s)}$ est absent.

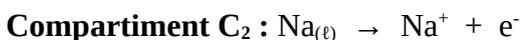
$$E = E^\circ_5 + 0,06/8 \cdot \log([S_5^{2-}] \cdot [H^+]^5 / [HS^-]^5)$$

$$E = -0,34 \text{ V}$$

12.

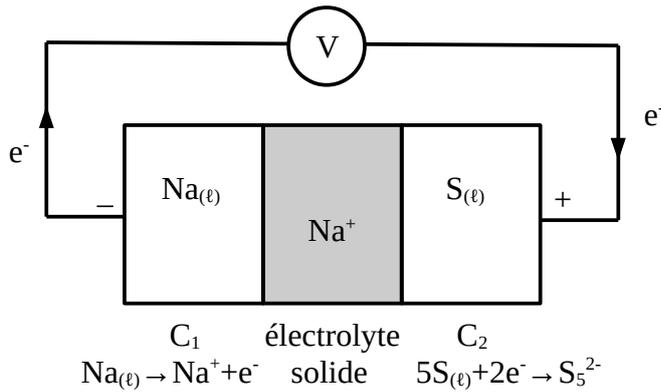


Le soufre est réduit, il s'y produit **la réduction**, c'est **la cathode (+)**.



Le sodium est oxydé, il s'y produit **l'oxydation**, c'est **l'anode (-)**.

13.



formation de $Na_2S_{5(l)}$

14.

à 600 K, $2,3RT/F = 0,120$ V

$5 S_{(l)} + 2 e^- = S_5^{2-}$

$E_+ = E^{\circ}_7 + 0,12/2 \cdot \log(1/[S_5^{2-}])$

l'activité du soufre liquide vaut 1.

$Na^+ + e^- = Na_{(l)}$

$E_- = E^{\circ}_8 + 0,12 \cdot \log[Na^+]$

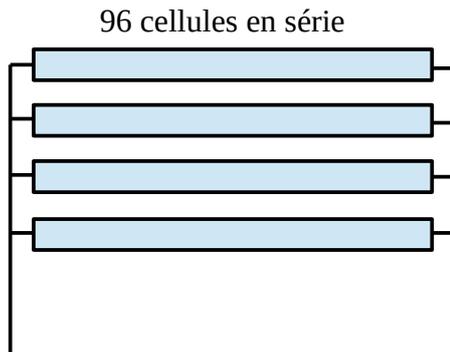
l'activité du sodium liquide vaut 1.

$\Delta E = E_+ - E_- = \Delta E^{\circ} + 0,12/2 \cdot \log(1/([S_5^{2-}] \cdot [Na^+]^2))$

avec $\Delta E^{\circ} = 1,98$ V, $[Na^+] = 0,50$ mol.L⁻¹ et $[S_5^{2-}] = 0,40$ mol.L⁻¹.

$\Delta E = 2,04$ V

15.



Chaque série de cellules a une capacité de 39 A.h, d'où $Q = 4 \times 39$

$Q = 156$ A.h

La tension aux bornes des 96 cellules en série vaut $U = 96 \times 2,08$

$U = 200$ V

La résistance des 96 cellules en série vaut $r = 96 \times 7 = 672$ mΩ.

Pour la 4 branches en parallèles : $1/R = 4 \times 1/r$

$R = 168$ mΩ

$E = P \cdot t = U \cdot I \cdot t = U \cdot Q$

$E = 31150$ W.h

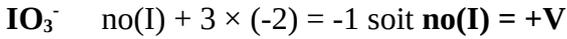
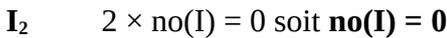
16.

L'énergie stockée est de 31150 W.h, la consommation de 100 W.h.km⁻¹ donc la voiture peut faire 31150/100 soit 312 km.

L'autonomie de la voiture est d'environ 300 km.

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

1.



Sachant que le no(I) augmente quand E augmente, on en déduit :

① : IO_3^- ; ②, : I_2 ; ③ : I^-

2.

frontière I_2/I^-



$$E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + 0,06/2 \times \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

Sur la frontière, $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c_T$, d'après la convention de l'énoncé.

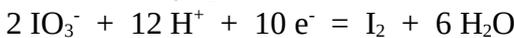
$$E_{2-3} = E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + 0,06/2 \times \log (c_T/c_T^2)$$

$$E_{2-3} = 0,62 + 0,03 \times \log (1/0,10)$$

$$E_{2-3} = \mathbf{0,65 \text{ V}}$$

3.

frontière IO_3^-/I_2



Sur la frontière $[\text{IO}_3^-] = [\text{I}_2] = c_T$, d'après la convention de l'énoncé.

$$E_{1-2} = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + 0,06/10 \times \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right)$$

$$E_{1-2} = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) - 0,06 \times 12/10 \times \text{pH} + 0,06/10 \times \log (c_T^2/c_T)$$

$$E_{1-2} = 1,19 + 0,006 \times \log (0,10) - 0,072 \times \text{pH}$$

$$E_{1-2} = \mathbf{1,18 - 0,072 \times \text{pH}}$$

4.

à l'intersection des deux droites : $E_{2-3} = E_{1-2}$

$$0,65 = 1,18 - 0,072 \times \text{pH}$$

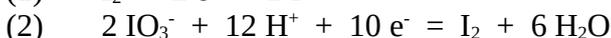
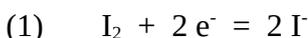
$$\text{pH} = 7,4$$

L'intersection correspond à $\text{pH} = 7,4$ et $E = 0,65 \text{ V}$.

C'est en accord avec la figure 1.

5.

On porte une solution de diiode en milieu basique. **D'après le diagramme E-pH, on peut voir que le diiode n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Il est donc instable. Il réagit pour donner I^- et IO_3^- .**



$5 \times (1) - (2)$ donne après simplification :



Le milieu étant basique, on ajoute « 6OH^- » pour obtenir après simplification le bilan :

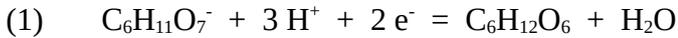


6.

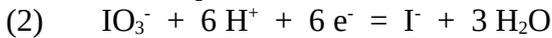
Ce type de réaction est une **dismutation**.

Cela correspond à une réaction où **une espèce réagit avec elle-même**, ici I_2 , **en agissant en tant qu'oxydant** (en se réduisant $I_2 \rightarrow I^-$) **et en tant que réducteur** (en s'oxydant $I_2 \rightarrow IO_3^-$).

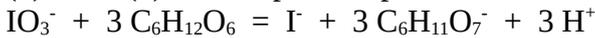
7.



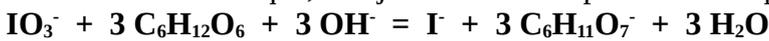
en milieu basique IO_3^- est réduit en I^- donc on considère le couple IO_3^-/I^- :



(2) – 3 × (1) donne après simplification :



Le milieu étant basique, on ajoute « $3 OH^-$ » pour obtenir après simplification le bilan :



8.

Il reste des ions IO_3^- ($C_6H_{12}O_6$ est en défaut) et il y a eu formation de I^- .

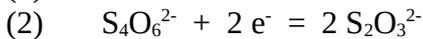
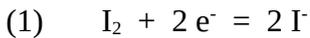
En acidifiant le milieu, **le diagramme E-pH montre que IO_3^- et I^- ne peuvent pas coexister en milieu acide** car ils n'ont pas de frontière commune.

Il se produit donc l'inverse de la réaction vue en 5. mais en milieu acide :

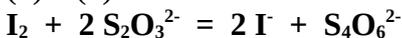


C'est une réaction de **médiamutation**.

9.



(1) – (2) donne



10.

$\log K^\circ = n/0,06 \times (E^\circ(Ox) - E^\circ(Red))$ avec n nombre d'électrons échangés

I_2 est l'oxydant, $S_2O_3^{2-}$ le réducteur

$$\log K^\circ = 2/0,06 \times (E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}))$$

$$\log K^\circ = 1/0,03 \times (0,62 - 0,09)$$

$$\log K^\circ = 17,7$$

$$K^\circ = 10^{+17,7}$$

$K^\circ \gg 10^3$, la réaction de titrage peut être considérée comme totale.

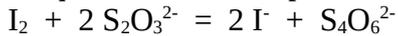
11.

Initialement, $n_1 = c_1 \cdot V_1$



12.

La quantité de diiode présente avant le titrage est celle qui est ensuite dosée par le thiosulfate.

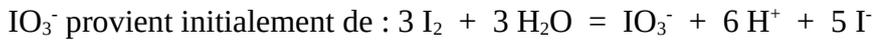


A l'équivalence : $n_2 = n(S_2O_3^{2-})/2 = c_2 \cdot V_2/2$

$$n_2 = c_2 \cdot V_2/2$$

13.

$$n(IO_3^-)_{\text{initial}} = n(IO_3^-)_{\text{restant}} + n(IO_3^-)_{\text{réagi}}$$



$$n(IO_3^-)_{\text{initial}} = n(I_2)_{\text{initial}}/3 = n_1/3$$

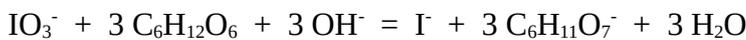
IO_3^- restant est ensuite transformé en I_2 qui sera dosé par le thiosulfate.



$$n(IO_3^-)_{\text{restant}} = n(I_2)_{\text{dosé}}/3 = n_2/3$$

IO_3^- ayant réagi avec le glucose est noté n_3 : $n(IO_3^-)_{\text{réagi}} = n_3$

$$\text{il vient : } n_3 = (n_1 - n_2)/3$$



$$n(IO_3^-)_{\text{réagi}} / 1 = n(C_6H_{12}O_6) / 3$$

$$n_3 = n_0/3$$

$$\text{soit } n_0 = n_1 - n_2$$

14.

$$n_0 = n_1 - n_2$$

$$c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2/2$$

$$c_0 = (c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2/2)/V_0$$

$$c_0 = (0,0500 \times 20,0 - 0,100 \times 15,4 / 2) / 2,00$$

$$c_0 = \mathbf{0,115 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

15.

$$n(\text{glucose}) = c_0 \cdot V_0 = 0,115 \times 0,250$$

$$n(\text{glucose}) = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$C_6H_{12}O_6, M = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(\text{glucose}) = 2,88 \cdot 10^{-2} \times 180$$

$$\mathbf{m(\text{glucose}) = 5,18 \text{ g}}$$

Cette valeur est à comparer à celle de l'étiquette $m = 5,25 \text{ g}$.

L'écart relatif est de $(5,25 - 5,18)/5,25 = 0,013$ soit 1 %.

L'écart relatif est de l'ordre de 1 % donc les deux valeurs sont en accord.