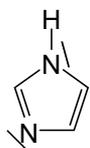
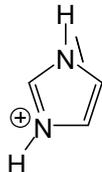


**DS n°2**  
**SOLUTIONS AQUEUSES**

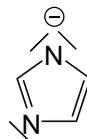
**Problème n°1 : Autour de l'imidazole (d'après CCINP TPC 2022)**



imidazole



imidazolium



imidazolate

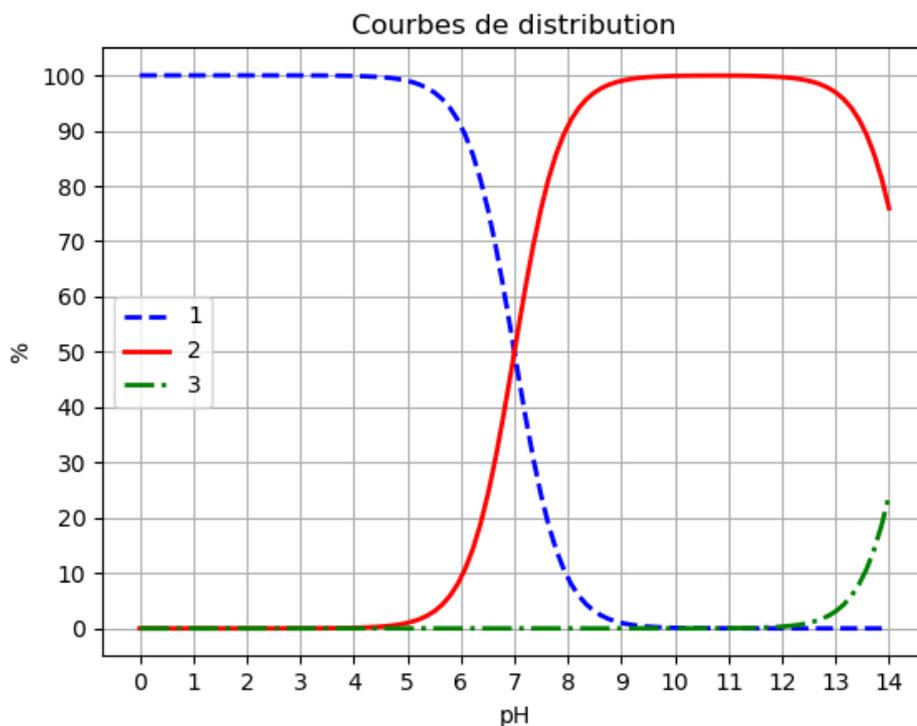
Ce problème s'intéresse à quelques aspects de la chimie de l'imidazole, un composé organique aromatique. Le cycle de l'imidazole est un motif qui se retrouve dans de nombreux composés d'intérêt biologique, comme l'histidine, la purine, ou l'histamine.

En solution aqueuse, l'imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon.

**Q1.** Rappeler les propriétés d'une solution tampon.

En solution aqueuse, on peut former l'ion imidazolium ainsi que l'ion imidazolate.

On donne les courbes de distribution des trois espèces en solution aqueuse suivant le pH.



**Q2.** Associer chaque courbe à une espèce.

**Q3.** À l'aide des courbes de distribution, évaluer les valeurs des deux  $pK_a$  des couples mettant en jeu l'imidazole.

On trouve sur le site d'AAT Bioquest les instructions suivantes pour obtenir une solution tampon de pH 7,0 :

- préparer 600 mL d'eau distillée dans une *verrerie appropriée* ;
- ajouter 3,404 g d'imidazole et 886 mg de HCl prélevés avec une *verrerie appropriée* ;
- compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

**Q4.** Vérifier que les instructions données permettent d'obtenir une solution de pH souhaité.

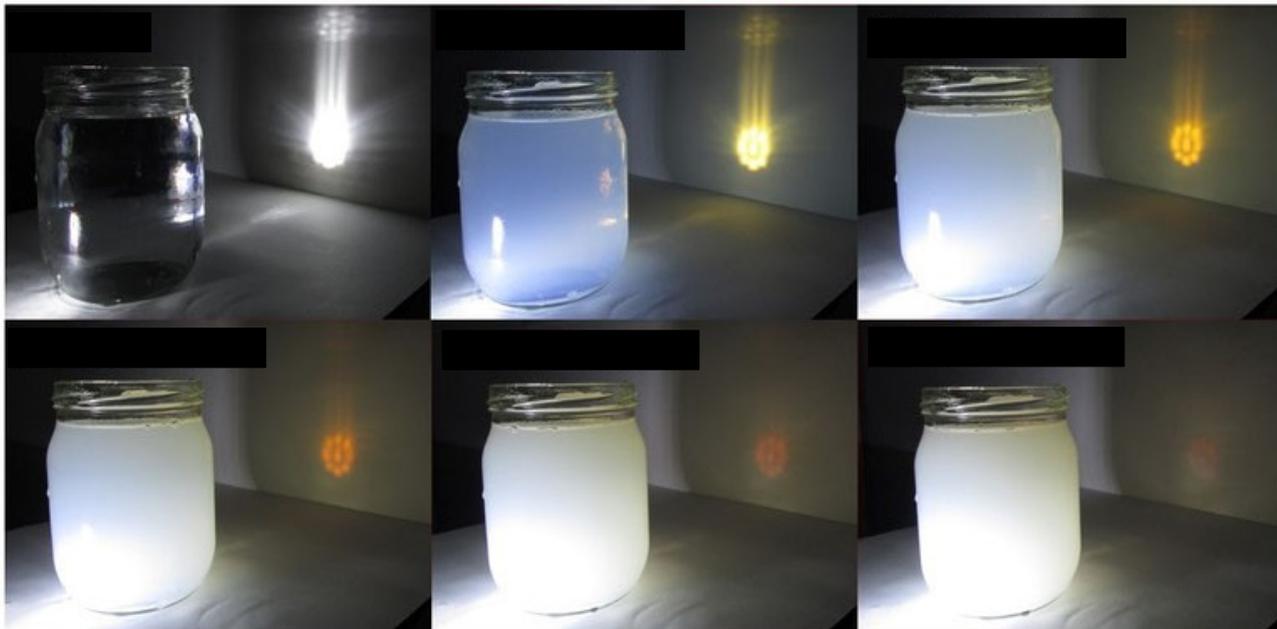
On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration  $C$  égale à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Q5.** Indiquer la verrerie appropriée pour réaliser cette solution tampon.

**Données :**

Élément	H	C	N	Cl
Masse molaire $M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	1,0	12,0	14,0	35,5

### Problème n°2 : L'expérience du coucher de Soleil



Voici le protocole de l'expérience dite du coucher de Soleil :

On place 100 mL d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) à  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans une cuve que l'on éclaire par un faisceau lumineux. On ajoute 5,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on homogénéise rapidement. Au début, le faisceau lumineux n'est pas diffusé, mais assez rapidement des particules de soufre solide se forment. La lumière est alors diffusée perpendiculairement au faisceau et apparaît bleutée. Le faisceau absorbé, visible sur un écran dans l'axe du faisceau apparaît blanc puis jaune puis rouge en fonction de la taille des particules formées qui augmente au cours de la réaction.

1. Déduire de la position de l'élément soufre dans la classification périodique ses nombres d'oxydation minimal et maximal.
2. Donner la structure de Lewis de l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (avec un atome de soufre central). Représenter l'ion moléculaire d'après le modèle VSEPR et nommer sa géométrie.
3. Donner en le justifiant le nombre d'oxydation des éléments soufre dans les espèces suivantes :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{S}$ .
4. Écrire les demi-équations électroniques des couples  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})/\text{S}(\text{s})$  et  $\text{SO}_2(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ . Pour chaque couple, vérifier la cohérence entre le nombre d'électrons échangés et les nombres d'oxydation.
5. Calculer le pH de la solution après l'ajout de l'acide chlorhydrique.

On souhaite tracer le domaine de prédominance des espèces  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ ,  $\text{SO}_2(\text{aq})$  et  $\text{S}(\text{s})$  avec comme convention de tracé la concentration de  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les espèces dissoutes et  $\text{pH} = 0$ .

Le potentiel de frontière du couple  $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est calculé à 0,39 V.

6. Déterminer le potentiel de frontière du couple  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$ .
7. Tracer le diagramme de stabilité des espèces sulfurées.

8. Que se passe-t-il quand on acidifie une solution de thiosulfate ?
9. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit avec les plus petits coefficients stœchiométriques entiers. Comment se nomme-t-elle ?
10. Calculer la constante thermodynamique de la réaction précédente.
11. Calculer le pH final de la solution et la masse de soufre formé.
12. Écrire le bilan de la réaction de solubilisation du soufre solide dans l'eau.
13. Calculer la solubilité du soufre solide dans l'eau.
14. Calculer la masse de soufre dissous dans la solution de l'expérience du coucher de Soleil. Commenter.

Données :

**Le tableau périodique des éléments chimiques**

Hydrogène 1 H 1,01																	Hélium 2 He 4,00
Lithium 3 Li 6,94	Béryllium 4 Be 9,01											Bore 5 B 10,8	Carbone 6 C 12,0	Azote 7 N 14,0	Oxygène 8 O 16,0	Fluor 9 F 19,0	Neon 10 Ne 20,2
Sodium 11 Na 23,0	Magnésium 12 Mg 24,3											Aluminium 13 Al 27,0	Silicium 14 Si 28,1	Phosphore 15 P 31,0	Soufre 16 S 32,1	Chlore 17 Cl 35,5	Argon 18 Ar 39,9
Potassium 19 K 39,1	Calcium 20 Ca 40,1	Scandium 21 Sc 45,0	Titane 22 Ti 47,9	Vanadium 23 V 50,9	Chrome 24 Cr 52,0	Manganèse 25 Mn 54,9	Fer 26 Fe 55,8	Cobalt 27 Co 58,9	Nickel 28 Ni 58,7	Cuivre 29 Cu 63,5	Zinc 30 Zn 65,4	Gallium 31 Ga 69,7	Germanium 32 Ge 72,6	Arsenic 33 As 74,9	Sélénium 34 Se 79,0	Brome 35 Br 79,9	Krypton 36 Kr 83,8
Rubidium 37 Rb 85,5	Strontium 38 Sr 87,6	Yttrium 39 Y 88,9	Zirconium 40 Zr 91,2	Niobium 41 Nb 92,9	Molybdène 42 Mo 96,0	Technétium 43 Tc 98,0	Ruthénium 44 Ru 101	Rhodium 45 Rh 103	Palladium 46 Pd 106	Argent 47 Ag 108	Cadmium 48 Cd 112	Indium 49 In 115	Étain 50 Sn 119	Antimoine 51 Sb 122	Tellure 52 Te 128	Iode 53 I 127	Xénon 54 Xe 131
Césium 55 Cs 133	Baryum 56 Ba 137	Lanthane 57 La 139	Hafnium 72 Hf 178	Tantale 73 Ta 181	Tungstène 74 W 184	Rhénium 75 Re 186	Osmium 76 Os 190	Iridium 77 Ir 192	Platine 78 Pt 195	Or 79 Au 197	Mercur 80 Hg 201	Thallium 81 Tl 204	Plomb 82 Pb 207	Bismuth 83 Bi 209	Polonium 84 Po 210	Astato 85 At 210	Radon 86 Rn 222
Francium 87 Fr 223	Radium 88 Ra 226	Actinium 89 Ac 227	Rutherfordium 104 Rf 261	Dubnium 105 Db 262	Seaborgium 106 Sg 266	Bohrium 107 Bh 264	Hassium 108 Hs 267	Méitnerium 109 Mt 268	Darmstadtium 110 Ds 271	Roentgenium 111 Rg 272	Copernicium 112 Cn 285	Nihonium 113 Nh 284	Flerovium 114 Fl 289	Moscovium 115 Mc 288	Livermorium 116 Lv 292	Tennessee 117 Ts 295	Oganesson 118 Og 294

	O	S
Numéro atomique	8	16
électronégativité	3,4	2,6
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	16	32

Potentiels standard à 298 K et pH = 0 :

$$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) = 0,50 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,40 \text{ V}$$

Produit de solubilité à 298 K :

$$pK_s(\text{S}_{(s)}) = 6,8$$

### Problème n°3 : Pile silicium-air (G2E 2019)

#### C. Le silicium comme source énergétique

Le développement de nouvelles sources énergétiques portatives est un challenge important de nos jours. Parmi les récentes avancées, des piles métal-air ont été proposées. C'est ainsi que Ein-Eli *et al.* ont proposé en 2009 la première pile silicium-air (Document 4).

#### Étude d'une pile au silicium

##### Document 4 : La pile silicium-air proposée par Ein-Eli *et al.* En 2009

La pile est constituée de deux électrodes (ou demi-piles) comme indiqué sur la Figure B ci-dessous. L'électrode de gauche est constituée de silicium. L'électrode de droite comporte une membrane poreuse aux gaz comme le dioxygène.

Les deux électrodes sont en contact avec un compartiment central de volume 1 mL contenant un électrolyte. La nature acide ou basique de la solution électrolytique sera déterminée au cours de cette étude.

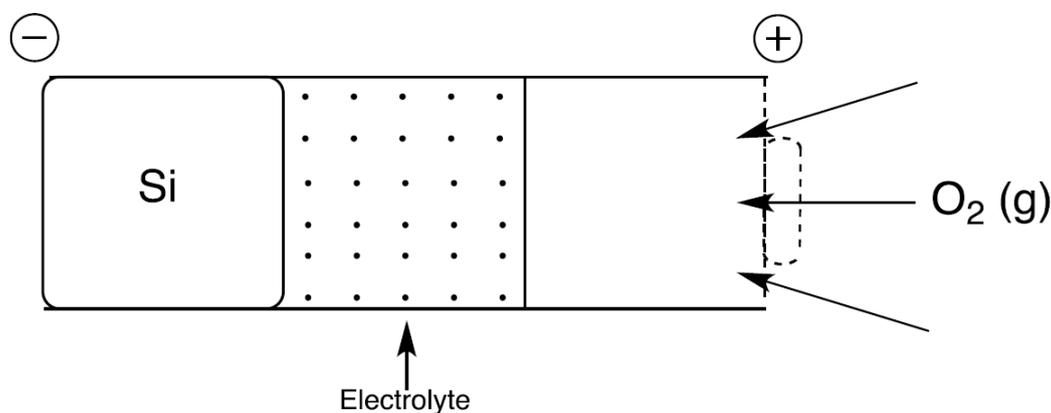


Figure B : Représentation schématique d'une pile silicium-air.

**C1.** Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode et en déduire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la pile fonctionne en générateur.

**C2.** Proposer une représentation schématique de la pile en précisant le sens de circulation du courant et des porteurs de charge.

**C3.** Calculer la tension à courant nul (ou force électromotrice f.e.m.) de cette pile à 25 °C. En première approximation, l'air ( $P = 1$  bar) est constitué d'un mélange  $N_2:O_2$  en proportion 80:20.

#### Solubilité de la silice en solution aqueuse

Lors du fonctionnement de la pile, de la silice ( $SiO_{2(s)}$ ) est produite. Celle-ci se dépose à la surface de l'électrode de silicium, ce qui altère le fonctionnement de la pile. On se propose ici d'étudier la solubilité de la silice dans le compartiment électrolytique pour déterminer si un électrolyte acide ou un électrolyte basique est plus adapté et voir si le dépôt de silice est une limite thermodynamique au fonctionnement de la pile. La cinétique de dissolution est supposée ici non limitante.

**C4.** Donner l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de la silice  $SiO_{2(s)}$  en  $Si(OH)_{4(aq)}$ .

Déterminer la solubilité de  $\text{Si(OH)}_{4(\text{aq})}$  sachant que la constante de solubilité associée à la réaction de dissolution vaut  $K_s = 10^{-2,7}$ .

**C5.** Le résultat précédent est en réalité modifié selon le pH de la solution. En effet,  $\text{Si(OH)}_{4(\text{aq})}$  est un diacide faible dans l'eau. À partir des données à votre disposition, montrer que l'on peut écrire la solubilité  $s$  de la silice sous la forme :

$$s = K_s \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

On considère à présent deux cas notés a et b. Le cas a correspond à une solution électrolytique acide de  $\text{pH} = 1$ . Le cas b correspond à une solution électrolytique basique de  $\text{pH} = 14$ .

**C6.** Déterminer sous quelle forme majoritaire se trouve la silice dissoute dans le cas a. Même question pour le cas b.

**C7.** Simplifier l'expression de la solubilité déterminée à la question **C5.** en ne tenant compte que de la forme majoritaire et déterminer la solubilité de la silice dans le cas a. Même question dans le cas b.

**C8.** Calculer le temps de fonctionnement nécessaire à la pile pour arriver à saturation en silice dans l'électrolyte lorsque l'intensité du courant débité est de 0,15 A dans le cas a et dans le cas b.

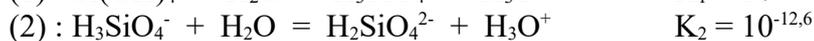
**C9.** Dédurre des résultats précédents s'il faut que l'électrolyte soit une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) pour obtenir la meilleure pile possible. Justifier.

### Données :

Numéro atomique :  $Z(\text{Si}) = 14$

Données thermodynamiques à 298 K :

Constantes d'équilibre :

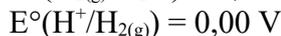
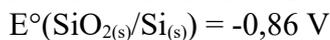


Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$RT \cdot \ln(10) \cdot F = 0,060 \text{ V}$  à 298 K

Potentiels standard à 298 K :



Les solutions aqueuses seront supposées idéales dans tout le sujet. Pour tout soluté « i », on prendra son activité  $a_i = c_i/c^\circ$  avec  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .