

DS n°2 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES

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

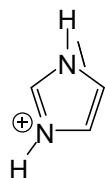
Q1.

Une solution tampon est une solution dont le **pH varie peu à l'ajout modéré d'acide ou de base** ou bien **à la dilution**.

Q2.

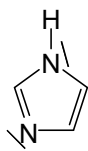
Plus le pH augmente et plus l'espèce perd des H⁺.

Il vient :



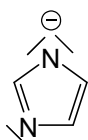
imidazolium

1



imidazole

2



imidazolate

3

Q3.

Couple imidazolium (H₂A⁺) /imidazole (HA)

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]}\right)$$

à l'intersection des courbes : [H₂A⁺] = [HA] et donc pH = pK_{a1}

Par lecture sur le graphe, il vient **pK_{a1} = 7,0**.

couple imidazole (HA) / imidazolate (A⁻)

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

à pH = 14,0, on lit %HA = 76 et %A⁻ = 24

$$\text{pK}_{a2} = 14 - \log \left(\frac{24}{76} \right)$$

pK_{a2} = 14,5

Q4.

imidazole : m = 3,404 g

C₃H₄N₂ : M = 67 g·mol⁻¹

soit n(imidazole) = 3,404 / 67 = 0,0508 mol

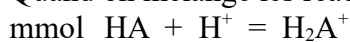
HCl : 0,886 g

M = 36,5 g·mol⁻¹

soit n(HCl) = 0,886 / 36,5 = 0,0243 mol

HCl donne H⁺ et Cl⁻.

Quand on mélange les réactifs il se produit :



EI 50,8 24,3 0

EF 50,8-24,3 ε 24,3

= 26,5

$$K \text{ avec } \log K = \text{pK}_{a1} - \text{pK}_a(\text{H}^+) = 7,0 - 0 = 7,0$$

K = 10⁺⁷ > 10⁺³ on considère la réaction totale

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}1} + \log\left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}1} + \log\left(\frac{n(\text{HA})}{n(\text{H}_2\text{A}^+)}\right)$$

$$\text{pH} = 7,0 + \log(26,5/24,3)$$

$$\mathbf{pH = 7,0}$$

On retrouve bien le pH souhaité.

Q5.

La solution tampon est réalisée dans une **fiolle jaugée de 1 L**.

Il faut $n(\text{HCl}) = 0,0243 \text{ mol}$.

Avec une solution de $C(\text{HCl}) = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut prélever $V(\text{HCl}) = n(\text{HCl})/C(\text{HCl})$.

$$V(\text{HCl}) = 0,0243/0,1 = 0,243 \text{ L}$$

On prélève 243 mL d'acide chlorhydrique à l'aide d'une éprouvette graduée de 250 mL.

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

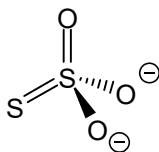
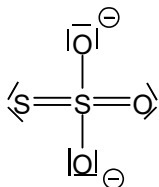
1.

Le soufre est dans la 16^e colonne. Afin d'adopter la **configuration stable d'un gaz noble**, le soufre peut :
gagner deux électrons : $\text{no}_{\text{min}} = -\text{II}$
perdre six électrons : $\text{no}_{\text{max}} = +\text{VI}$

2.

nombre d'électrons de valence : $2 \times 6 + 3 \times 6 + 2 = 32$

formule de Lewis (soufre central hypervalent, O plus électronégatif porte les charges)



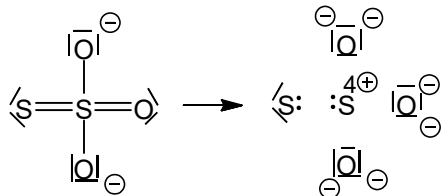
type AX₄ d'où géométrie **tétraédrique** :

3.



$$\text{no}(\text{S}_{\text{central}}) = +\text{IV}$$

$$\text{no}(\text{S}_{\text{périphérique}}) = 0$$



$$\text{no}(\text{S}) + 2 \times (-2) = 0$$

$$\text{no}(\text{S}) = +\text{IV}$$



$$\text{no}(\text{S}) = 0$$

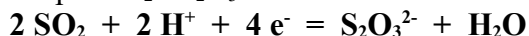
4.

couple $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}$:



passage des deux atomes de soufre (+IV et 0) à deux atomes de soufre (0) soit **4 électrons échangés**

couple $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



passage des deux atomes de soufre (+IV) à deux atomes de soufre (+IV et 0) soit **4 électrons échangés**

5.

On réalise une dilution de la solution d'acide chlorhydrique.

$$[\text{H}^+] = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_0 + V(\text{HCl})} = \frac{1 \times 5}{100 + 5}$$

$$[\text{H}^+] = 4,76 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{soit } \text{pH} = 1,3$$

6.

$$E = E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) + 0,06/4 \cdot \log([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^6/1) \quad \text{car } a_s = 1 \text{ (solide)}$$

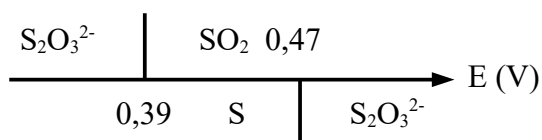
$$\text{pH} = 0 \text{ soit } [\text{H}^+] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{à la frontière } [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$E_{\text{frontière}} = 0,47 \text{ V}$$

7.

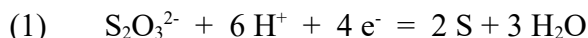
Diagramme de stabilité :



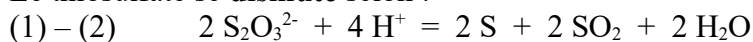
8.

À $\text{pH} = 0$, le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ n'est pas stable car il possède des domaines de prédominance disjoints.

9.



Le thiosulfate se **dismute** selon :



soit :



10.

$$\log K^\circ = 2/0,06 \times (E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) - E^\circ(\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))$$

2 électrons échangés car la stœchiométrie du bilan a été divisée par 2.

$$\log K^\circ = 2/0,06 \times (0,50 - 0,40) = 3,3$$

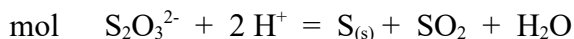
$$K^\circ = 10^{3,3}$$

11.

à l'état initial :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,01 \times 0,1 = 0,001 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}^+) = 1 \times 5 \cdot 10^{-3} = 0,005 \text{ mol}$$



$$\text{EI} \quad 0,001 \quad 0,005 \quad 0 \quad 0 \quad -$$

$$\text{EF} \quad 0,001-\xi \quad 0,005-2\xi \quad \xi \quad \xi \quad -$$

$$K = 10^{3,3} > 10^3$$

on suppose la réaction totale : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est le réactif limitant soit $\xi = 0,001 \text{ mol}$

$$n(\text{H}^+) = 0,005 - 2\xi = 0,003 \text{ mol}$$

$$[\text{H}^+] = 0,003/0,105 = 0,0286 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (V_{\text{final}} = 105 \text{ mL})$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,5$$

$$n(\text{S}) = \xi = 0,001 \text{ mol}$$

$$m(\text{S}) = 0,001 \times 32 = 0,032 \text{ g} = 32 \text{ mg}$$

$$n(\text{SO}_2) = \xi = 0,001 \text{ mol}$$

$$[\text{SO}_2] = 0,001 / 0,105 = 9,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{[\text{SO}_2]}{K \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{9,52 \cdot 10^{-3}}{(10^{3,3} \times 0,0286^2)} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

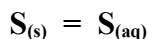
$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,8 \cdot 10^{-5} < [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 / 10 = 0,01/10 = 10^{-3}$$

La réaction peut bien être considérée totale.

À l'état final, le pH vaut 1,5 et il a été formé 32 mg de soufre solide.

12.

La réaction est la suivante :



13.

$$\text{mol dans 1 L} \quad \text{S}_{(s)} = \text{S}_{(aq)} \quad K_s$$

$$\text{EI} \quad \quad \quad n \quad \quad 0$$

$$\text{EF} \quad \quad \quad n-s \quad \quad s$$

$$\text{à l'équilibre } K_s = Q_{\text{EF}} = \frac{[\text{S}_{(aq)}]}{a(\text{S}_{(s)})} = s/1$$

$$s = K_s = 10^{-6,8} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilité du soufre solide est de $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14.

Dans $V = 105 \text{ mL}$, la quantité de soufre dissous vaut :

$$n_{\text{dissous}} = s \cdot V = 1,58 \cdot 10^{-7} \times 0,105 = 1,66 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$\text{soit } m = n_{\text{dissous}} \cdot M(\text{S}) = 1,66 \cdot 10^{-8} \times 32 = 5,33 \cdot 10^{-7} \text{ g}$$

La masse de soufre dissous est de $0,53 \text{ } \mu\text{g}$.

Le soufre dissous ($0,53 \text{ } \mu\text{g}$) est négligeable devant le soufre formé (32 mg).

La totalité du soufre formé est donc sous forme de particules solides responsables de la diffusion de la lumière.

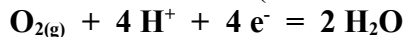
Correction Problème n°3 : Pile silicium-air (G2E 2019)

C1.

électrode de gauche (– anode, il se produit l'oxydation de Si en SiO₂) :



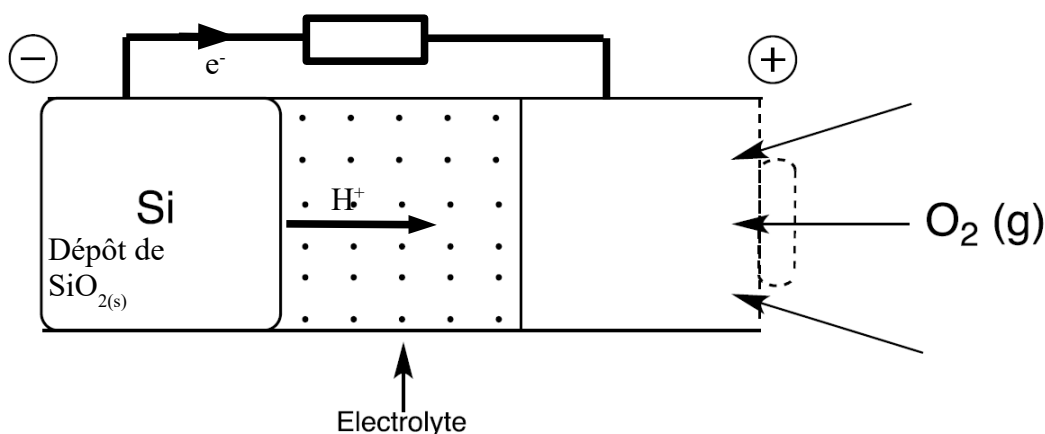
électrode de droite (+ cathode il se produit la réduction de O₂ en H₂O) :



soit l'équation de réaction de la pile : $\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)}$

C2.

Dans l'hypothèse d'un électrolyte acide :



C3.

$$U = E_+ - E_-$$

avec :

$$E_+ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,06/4 \times \log (P(\text{O}_2) \cdot [\text{H}^+]^4)$$

$$E_- = E^\circ(\text{SiO}_2/\text{Si}) + 0,06/4 \times \log([\text{H}^+]^4)$$

$$U = (E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,06/4 \times \log (P(\text{O}_2) \cdot [\text{H}^+]^4)) - (E^\circ(\text{SiO}_2/\text{Si}) + 0,06/4 \times \log([\text{H}^+]^4))$$

$$U = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{SiO}_2/\text{Si}) + 0,015 \times \log P(\text{O}_2)$$

pour O₂ de l'air : P(O₂) = 0,20 bar

$$U = 1,23 - (-0,86) + 0,015 \times \log 0,2$$

$$U = 2,08 \text{ V}$$

C4.

La réaction de dissolution est :



$$\text{mol dans 1 L} \quad \text{SiO}_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_{4(aq)} \quad K_s = 10^{-2,7}$$

$$\text{EI} \quad n \quad 0$$

$$\text{EF} \quad n-s \quad s$$

$$K_s = [\text{Si}(\text{OH})_4] = s$$

$$s = 10^{-2,7}$$

$$s = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C5.

En tenant compte des équilibres acido-basiques, la solubilité s'exprime par :

$$s = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$$

$$K_1 = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{Si}(\text{OH})_4]$$

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = K_1 \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_2 = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = K_2 \cdot [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$s = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$$

$$s = [\text{Si}(\text{OH})_4] + K_1 \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4] / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_2 \cdot [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$s = [\text{Si}(\text{OH})_4] + K_1 \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4] / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

or $K_s = [\text{Si}(\text{OH})_4]$

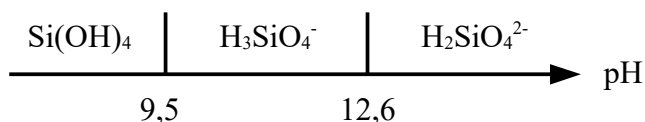
$$s = K_s \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

C6.

K_1 et K_2 correspondent à K_{a1} et K_{a2} .

Les frontières du domaine de prédominance sont à respectivement $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ (obtenues quand [acide] = [base]).

D'où le domaine de prédominance :



Cas a (pH = 1), la silice est majoritairement dissoute sous forme de $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Cas b (pH = 14), la silice est majoritairement dissoute sous forme de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.

C7.

$$s = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$$

Cas a :

$$s \approx [\text{Si}(\text{OH})_4]$$

soit $s = K_s$

$$s = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cas b :

$$s \approx [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$$

$$s = K_s \cdot K_1 \cdot K_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$s = (10^{-2,7} \times 10^{-9,5} \times 10^{-12,6}) / (10^{-14})^2 = 10^{+3,2}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C8.

Quand la pile fonctionne, il se produit $\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)}$.

$\text{SiO}_{2(s)}$ produit se dissout dans l'électrolyte sous forme de $\text{Si}(\text{OH})_4$ (cas a) ou $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (cas b).

Quand l'électrolyte est saturé, c'est que $s \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de SiO_2 a été produit par la pile, soit $s\cdot V$ mol de SiO_2 formé (l'électrolyte a un volume V de 1 mL).



$$n(\text{SiO}_2)/1 = n(\text{e}^-)/4$$

$$n(\text{e}^-) = 4\cdot s\cdot V$$

$$\text{or } Q = n(\text{e}^-)\cdot F = I\cdot t$$

$$t = n(\text{e}^-)\cdot F/I$$

$$t = (4\cdot s\cdot V\cdot F)/I$$

$$\text{cas a : } s = 2,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$t_a = \mathbf{5,1 \text{ s}}$$

$$\text{cas b : } s = 1,6\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$t_b = 4,1\cdot 10^6 \text{ soit } t_b = \mathbf{47 \text{ jours}}$$

C9.

Le dépôt de $\text{SiO}_{2(s)}$ à la surface de l'électrode altère le fonctionnement de la pile.

Dans le cas d'un électrolyte acide (cas a), l'électrolyte est saturé très rapidement (en 5,1 s). Le dépôt de silice se forme donc très rapidement.

Il vaut donc mieux utiliser un électrolyte basique comme une solution de soude.