

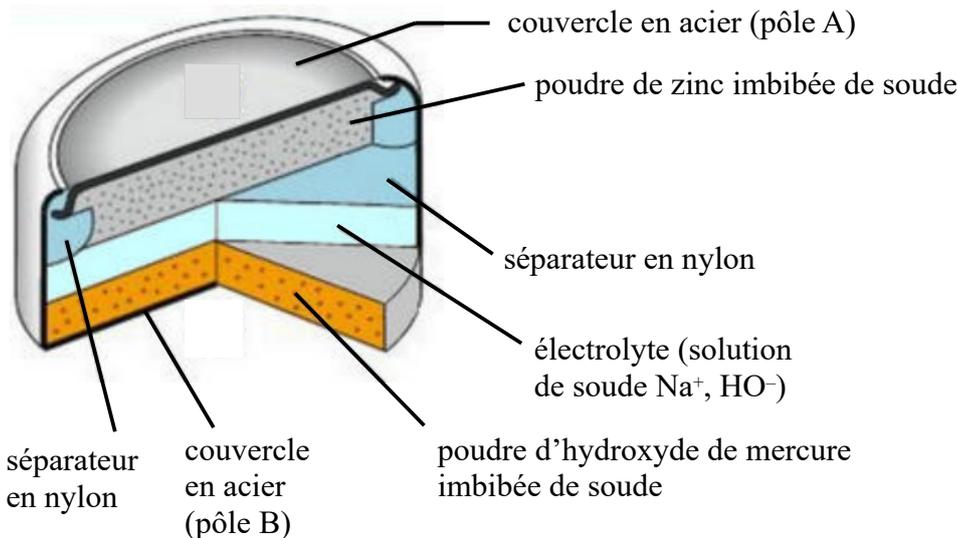
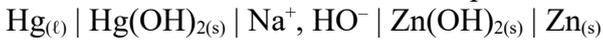
**DS n°2**  
**SOLUTIONS AQUEUSES**

**Problème n°1 : Pile bouton (d'après CAPES externe 2006)**

On considère une solution de nitrate de mercure (I), contenant l'ion mercure (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$ .  
L'ion mercure (I) peut jouer le rôle d'oxydant et de réducteur dans deux couples oxydoréducteurs.

1. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}$ .
2. Écrire l'équation de la réaction de dismutation de l'ion mercure (I) avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à 298 K. L'ion mercure (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$  est-il stable en solution aqueuse ?
3. Déterminer le potentiel standard  $E^\circ_4$  du couple  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_{(l)}$ .

Le schéma de fonctionnement de la pile au mercure s'écrit :

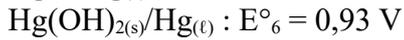
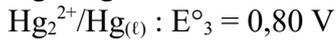
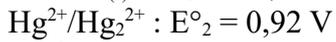


4. Montrer que le potentiel standard du couple  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Zn}_{(s)}$ , noté  $E^\circ_5$ , s'exprime en fonction de  $E^\circ_1$  selon  $E^\circ_5 = E^\circ_1 - 0,03 \times \text{p}K_s + 0,06 \times \text{p}K_e$ .
5. Parmi les pôles A et B, déterminer le pôle positif et le pôle négatif de la pile.
6. Quelle électrode constitue la cathode ? l'anode ?
7. Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu à chaque électrode dans le sens d'oxydation ou de réduction adéquat, ainsi que l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.
8. Préciser les deux rôles de l'électrolyte. Indiquer le sens de déplacement des porteurs de charge dans l'électrolyte.
9. Montrer que la force électromotrice de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ . Déterminer sa valeur.

10. La pile débite une intensité constante  $I = 0,30 \text{ A}$  pendant  $\Delta t = 1,0 \text{ h}$ . Quelle énergie électrique a été fournie ? Quelle masse de mercure liquide a été produite ?

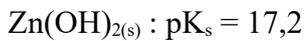
**Données :**

Potentiels standard d'oxydoréduction à  $\text{pH} = 0$  et  $298 \text{ K}$  :



$$\text{à } 298 \text{ K} : R \times T \times \ln(10) / F = 0,06 \text{ V}$$

Produits de solubilité :



Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14,0$

Constante de Faraday =  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire du mercure :  $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Problème n°2 : Production de sulfure d'hydrogène par des bactéries sulfato-réductrices

#### Document 1 : Le sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S

Le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) est un gaz incolore. Il est produit naturellement en milieu anaérobie par des bactéries sulfato-réductrices qui réduisent les ions sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en sulfure d'hydrogène (ou en ses bases conjuguées HS<sup>-</sup> ou S<sup>2-</sup> suivant les conditions de pH). Le sulfure d'hydrogène gazeux présente une densité de 1,29. Ce gaz est facilement détectable par son odeur « d'œuf pourri ».

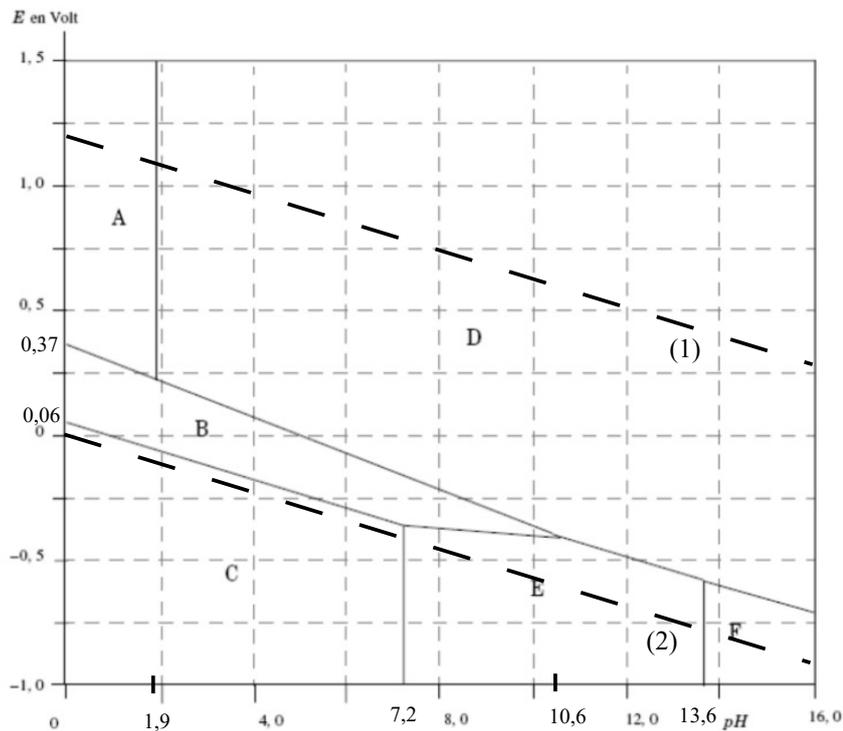
Une toxicité aiguë commence à apparaître aux alentours de 100 ppm c'est-à-dire pour une pression partielle de 100×10<sup>-6</sup> bar. Les symptômes sont des irritations des muqueuses oculaires et respiratoires. À partir de 500 ppm, le sujet perd connaissance et tombe dans un coma pouvant être convulsif.

Outre l'odeur désagréable, il est nécessaire de traiter les canalisations dans lesquelles H<sub>2</sub>S est susceptible de se former. **En effet, quand un effluent chargé en H<sub>2</sub>S arrive dans une zone exposée au dioxygène de l'air, le sulfure d'hydrogène est oxydé. Conjointement à l'oxydation, une acidification de l'eau est observée entraînant une attaque des canalisations métalliques.**

#### Document 2 : Diagramme E-pH du soufre

Les espèces sulfurées prises en compte sont : HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>(s)</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>.

Sur ce diagramme les droites correspondant aux couples H<sup>+</sup> / H<sub>2(g)</sub> et O<sub>2(g)</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> ont été superposées en pointillés.



1. Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}_{(s)}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .
  2. Attribuer à chaque espèce de la question précédente son domaine A à F dans le diagramme potentiel-pH du document 2.
  3. Parmi les différents domaines du diagramme potentiel-pH du soufre, identifier celui ou ceux que l'on peut qualifier de domaine d'existence.
  4. Sachant que ce diagramme a été établi avec une concentration de tracé de  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , déterminer la valeur du potentiel standard  $E^\circ$  du couple  $\text{HSO}_4^- / \text{S}_{(s)}$ .
  5. À l'aide de la loi de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines B et D
  6. Établir l'équation numérique de la droite en pointillés (1) en précisant sa signification. La pression partielle des gaz sera prise à 1,0 bar.
- Dans un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$  d'une solution de soude ( $\text{Na}^+ ; \text{OH}^-$ ) de concentration  $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on introduit une petite spatule de fleur de soufre (soufre pur se présentant sous forme d'une poudre jaune). La masse apportée est de 128 mg.
7. Calculer le pH de la solution de soude.
  8. Écrire le bilan de la réaction qui a lieu lors de l'introduction du soufre dans la solution de soude en tenant compte du pH de la solution. Nommer ce type de réaction.
  9. Déterminer la composition attendue de la solution dans son état final (présence ou absence de soufre solide, concentration de tous les solutés majoritaires). Calculer le pH de la solution dans son état final. Commenter.
  10. Expliquer le phénomène décrit en gras dans le document 1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation qui se produit. On considérera que l'eau de la canalisation a un pH de 5,5.

**Données :**

Masse molaire :  $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Constante d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

### Problème n°3 : Champagne ! (G2E 2018)

Le dioxyde de carbone est responsable de la mousse et des bulles qui se créent lorsque du champagne est versé dans un verre. Le but de cette partie est de déterminer le nombre de bulles que contient une coupe de champagne de 10 cL.

Pour traiter cette partie, on utilisera les documents 1, 2, 3 dont il est recommandé de prendre connaissance avant de commencer à traiter les questions.

#### Document 1 : Quelques caractéristiques du champagne

Dans une bouteille de champagne fermée, la concentration en dioxyde de carbone solvatoé  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  est de  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La pression dans la bouteille est de l'ordre de 6 bars. Le gaz contenu dans la bouteille fermée entre le liquide et le bouchon est essentiellement du dioxyde de carbone. Lorsque la bouteille est ouverte, le champagne retrouve la pression atmosphérique et présente une sursaturation en  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ . Pour retrouver l'équilibre, du dioxyde de carbone est alors dégazé. Ce dégazage peut se faire de deux manières :

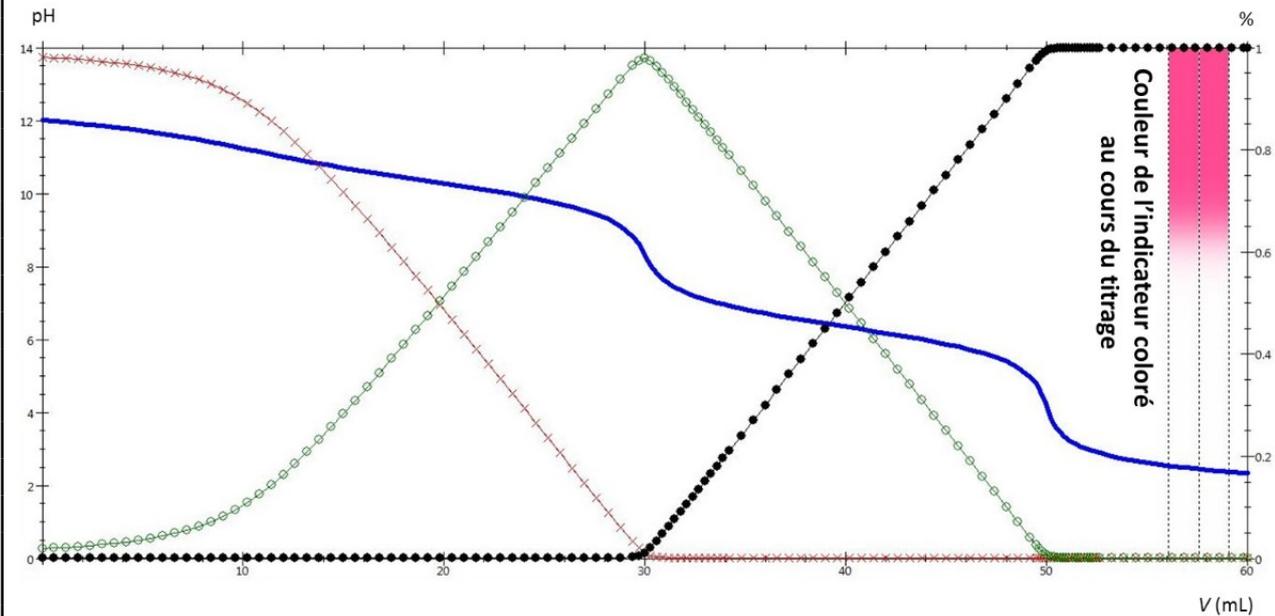
- directement à l'interface entre le liquide et l'air ambiant se trouvant au-dessus de la coupe,
- via la formation de bulles au contact des poussières et des aspérités du verre se trouvant sur la paroi de la coupe. Les bulles remontent alors à travers le liquide jusqu'à l'interface. Ce phénomène est responsable de l'effervescence observée dans une coupe de champagne.

Le dégazage par formation de bulles ne représente que 20 % du dégazage total de dioxyde de carbone. Les tailles des bulles peuvent être variables. On considère qu'elles mesurent en moyenne 0,5 mm de diamètre.

#### Document 2 : Détermination expérimentale de la teneur en $\text{CO}_2$ dans l'atmosphère

À l'aide d'une pompe d'aquarium présentant un débit de 40 litres d'air par heure, on fait buller de l'air pendant 1 h 30 min dans un volume  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  d'une solution de soude ( $\text{Na}^+ ; \text{OH}^-$ ) de concentration molaire  $c_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette étape permet de piéger les  $n_0$  moles de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  contenues dans l'air ayant barboté dans la solution de soude. En effet, une transformation quantitative se produit entre  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et la soude. On appelle  $S_0$  la solution ainsi obtenue. On dose ensuite  $S_0$  par de l'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_A = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en présence de phénolphtaléine. L'équivalence est observée pour  $V_{\text{eq}} = 30,0 \text{ mL}$ .

**Document 3 : Courbe simulée du dosage pH-métrique de la solution S<sub>0</sub>**



Légende :  
 courbe bleue (courbe lisse) :  $\text{pH} = f(V)$   
 courbe rouge (courbe avec des  $\times$ ) : % molaire d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$   
 courbe verte (courbe avec des  $\circ$ ) : % molaire d'ions  $\text{HCO}_3^-$   
 courbe noire (courbe avec des  $\bullet$ ) : % molaire en  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$

**Données à 298 K :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire :  $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'acidité :

$$\text{p}K_A(\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-) = 6,3$$

$$\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

$$\text{p}K_E = 14$$

Volume molaire d'un gaz parfait sous 1 bar :  $V_m = 24,7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Placer sur un diagramme de prédominance les espèces  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ .
- Sachant que le pH de la solution S<sub>0</sub> vaut 12,2, écrire l'équation de la réaction qui s'est produite lors du barbotage de l'air (contenant  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ) dans la solution de soude.
- En analysant le document 3, montrer que le virage de la phénolphtaléine marque la fin du domaine dans lequel deux réactions se sont produites. On analysera, entre autres, l'évolution des courbes de pourcentage molaire des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Écrire les équations de ces deux réactions et montrer que ces réactions sont quantitatives grâce au calcul de leur constante d'équilibre.
- Montrer que  $n_0 = c_0 \cdot V_0 - c_A \cdot V_{\text{eq}}$ . *Le candidat pourra admettre cette relation pour la suite du problème.*
- En déduire la valeur expérimentale de la pression partielle du dioxyde de carbone  $P_{\text{CO}_2}$  dans l'air supposé à la pression atmosphérique ( $P_{\text{atm}} = 1,0 \text{ bar}$ ) et à 298 K.

On cherche maintenant à déterminer la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. Pour cela, on étudie, dans un premier temps, sa solubilité en fonction du pH.

On note  $K$  la constante d'équilibre entre  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  :



On considère, pour les questions qui suivent, que la pression partielle en  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  vaut  $4,0 \cdot 10^{-4}$  bar.

6. À l'aide du document 1, déterminer la valeur numérique de  $K$ .

7. Définir la solubilité  $s$  du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau. Montrer que  $s$  peut s'écrire sous la forme :

$s = A \left( 1 + \frac{B}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$ , où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes dont on donnera l'expression en fonction de  $K$ ,  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ .

8. Expliquer pourquoi, dans l'expérience du document 2, le barbotage se fait dans la soude et pas dans l'eau distillée.

9. Sachant que le pH du champagne est égal à 3, déterminer la quantité dissoute de dioxyde de carbone dans 1 L de champagne à l'équilibre avec l'atmosphère dans laquelle on considère que la pression partielle en  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  vaut  $4,0 \cdot 10^{-4}$  bar.

10. À l'aide des informations contenues dans les différents documents et des réponses aux questions précédentes, estimer le nombre de bulles que peut libérer une coupe de champagne de 10 cL. *Cette question ouverte appelle un raisonnement en plusieurs étapes et l'utilisation de données contenues dans les documents. Toute tentative sera valorisée lors de la correction.*