

5.

pôle A couple $\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}$: $E^\circ_5 = -0,44 \text{ V}$

pôle B couple $\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}$: $E^\circ_6 = 0,93 \text{ V}$

$E^\circ_6 > E^\circ_5$ (l'écart est très important, on aura aussi $E_6 > E_5$) :

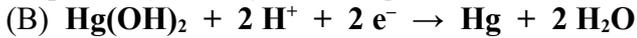
Le pôle B est le pôle +, le pôle A est le pôle –.

6.

Le pôle B est donc la cathode, le pôle A l'anode.

7.

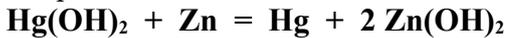
Le pôle B (cathode) est le siège d'une réduction :



Le pôle A (anode) est le siège d'une oxydation :



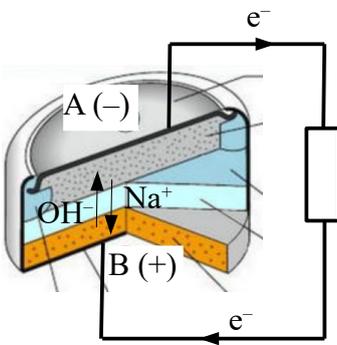
L'équation de la réaction de fonctionnement est (B) + (A) :



8.

L'électrolyte sert à :

- **séparer les deux compartiments de manière à ne pas avoir la réaction directe entre Hg(OH)_2 et Zn ;**
- **fermer le circuit par circulation d'ions.**

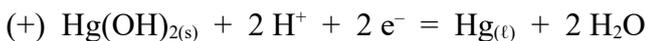


Dans l'électrolyte :

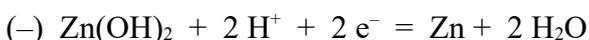
les charges – (OH^-) vont de la cathode B à l'anode A ;

les charges + (Na^+) de l'anode A à la cathode B.

9.



$$E_+ = E^\circ_6 + 0,06/2 \times \log([\text{H}^+]/c^\circ)^2$$



$$E_- = E^\circ_5 + 0,06/2 \times \log([\text{H}^+]/c^\circ)^2$$

La fem de la pile vaut $U = E_+ - E_-$

$$U = (E^\circ_6 + 0,06/2 \times \log([\text{H}^+]/c^\circ)^2) - (E^\circ_5 + 0,06/2 \times \log([\text{H}^+]/c^\circ)^2)$$

$U = E^\circ_6 - E^\circ_5$ qui est indépendante de $[\text{H}^+]$ donc de la concentration en soude de l'électrolyte.

$$U = 1,37 \text{ V}$$

10.

$$E = P \times \Delta t \text{ avec } P = U \times I$$

$$E = U \times I \times \Delta t$$

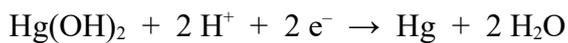
$$E = 1,37 \times 0,30 \times 3600 = 1480 \text{ J}$$

$$\mathbf{E = 1,48 \text{ kJ}}$$

$$Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$$

$$n(e^-) = I \times \Delta t / F$$

$$n(e^-) = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



$$\text{donc } n(e^-)/2 = n(\text{Hg})/1$$

$$n(\text{Hg}) = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Hg}) = n(\text{Hg}) \times M(\text{Hg})$$

$$\mathbf{m(\text{Hg}) = 1,12 \text{ g}}$$

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

1.

HSO_4^-	$1 + \text{no}(\text{S}) + 4 \times (-2) = -1$	no(S) = +VI
S		no(S) = 0
H_2S	$2 \times 1 + \text{no}(\text{S}) = 0$	no(S) = -II
SO_4^{2-}	$\text{no}(\text{S}) + 4 \times (-2) = -2$	no(S) = +VI
HS^-	$1 + \text{no}(\text{S}) = -1$	no(S) = -II
S^{2-}		no(S) = -II

2.

Quand E augmente alors no(S) augmente d'où :
A et D no(S) = +VI ; B : no(S) = 0 ; C, E, F no(S) = -II

Quand le pH augmente les espèces perdent H^+ d'où :

A : HSO_4^- ; D : SO_4^{2-}

B : S

C : H_2S ; E : HS^- ; F : S^{2-}

3.

Le domaine B de $\text{S}_{(s)}$ est un domaine d'existence. En effet $\text{S}_{(s)}$ solide n'est présent que dans son domaine et absent ailleurs.

4.



$$E = E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S}) + 0,06/6 \times \log([\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^7 / c^{\circ 8})$$

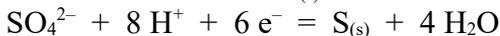
On se place sur la frontière donc $[\text{HSO}_4^-] = C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à pH = 0 donc $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On lit $E = 0,37 \text{ V}$.

$$0,37 = E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S}) + 0,01 \times \log 0,1$$

$$E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S}) = \mathbf{0,38 \text{ V}}$$

5.

frontière B/D : $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_{(s)}$



$$E = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) + 0,06/6 \times \log([\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^8 / c^{\circ 9})$$

$$E = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) + 0,06/6 \times \log([\text{SO}_4^{2-}] / c^\circ) + 0,06/6 \times \log([\text{H}^+]^8 / c^{\circ 8})$$

Sur la frontière $[\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{tra}}$.

$$E = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) + 0,06/6 \times \log(C_{\text{tra}}/c^\circ) - 0,06 \times 8/6 \times \text{pH}$$

$$E = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) + 0,06/6 \times \log(C_{\text{tra}}/c^\circ) - 0,08 \times \text{pH}$$

La pente de la frontière B/D vaut $-0,08 \text{ V}$ par unité de pH.

6.

La droite (1) correspond au couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$:



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

$$P(\text{O}_2) = 1,0 \text{ bar}$$

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \times \text{pH}$$

L'équation de la droite (1) est $E = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$.

Elle sépare les domaines de $\text{O}_{2(g)}$ au-dessus de (1) et de H_2O au-dessous de (1).

7.

OH^- impose le pH : $[\text{OH}^-] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $\text{pOH} = 1,5$

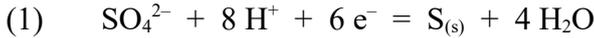
$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH}$

Le pH de la solution vaut 12,5.

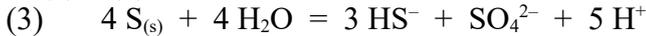
8.

Le soufre solide n'a plus de domaine d'existence à $\text{pH} = 12,5$.

À $\text{pH} = 12,5$, $\text{S}_{(s)}$ se dismute en SO_4^{2-} (D) et HS^- (E).



$3 \times (2) - (1)$ donne :



Le milieu étant basique, on ajoute OH^- pour éliminer H^+ .

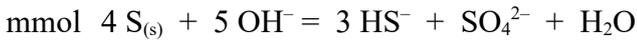
Le bilan de la réaction de dismutation à $\text{pH} = 12,5$ est :



9.

$$n(\text{S}) = m(\text{S})/M(\text{S}) = 0,128/32 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) = C_0 \cdot V_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \times 0,2 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



Le soufre est le réactif limitant d'où $4-4\xi=0$, $\xi = 1,0 \text{ mmol}$

à l'état final (avec $V_0 = 200 \text{ mL}$) :

$$n(\text{OH}^-) = 1,0 \text{ mmol} ; [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}/0,2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n(\text{HS}^-) = 3,0 \text{ mmol} ; [\text{HS}^-] = 3,0 \cdot 10^{-3}/0,2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0 \text{ mmol} ; [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3}/0,2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À l'état final, le soufre solide est absent et les solutés majoritaires sont OH^- , HS^- et SO_4^{2-} avec :
 $[\text{OH}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HS}^-] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{pOH} = 2,3 \text{ soit } \text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

Le pH à l'état final vaut 11,7.

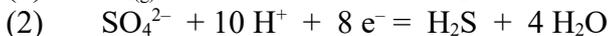
Au pH de 11,7, ce sont bien HS^- (E) et SO_4^{2-} (D) qui sont prédominants d'après le diagramme E-pH.

10.

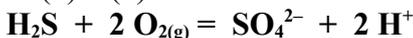
À $\text{pH} = 5,5$, H_2S (domaine C) et $\text{O}_{2(g)}$ (domaine au-dessus de (1)) ont des domaines disjoints.

H_2S arrive dans une zone exposée au dioxygène de l'air : **$\text{O}_{2(g)}$ est donc en excès.**

$\text{O}_{2(g)}$ se réduit en H_2O tandis que H_2S s'oxyde en SO_4^{2-} (SO_4^{2-} a son domaine joint avec celui de O_2).



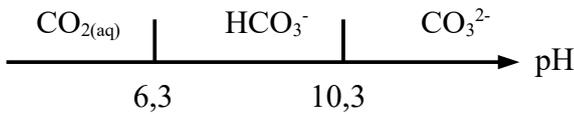
$2 \times (1) - (2)$ donne :



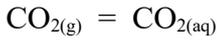
Il y a bien production de H^+ et donc acidification de l'eau.

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

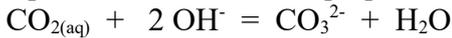
1.



2.



à pH = 12,2, c'est CO_3^{2-} qui prédomine donc $\text{CO}_{2(aq)}$ réagit avec OH^- pour donner CO_3^{2-} .



soit la réaction $\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

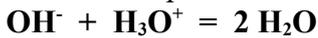
3.

Le mélange à doser par H_3O^+ contient OH^- et CO_3^{2-} .

Le virage de la phénolphtaléine marque la 1^{ère} équivalence (1^{er} saut de pH à 30 mL).

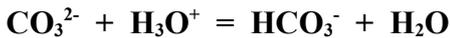
On remarque avec les courbes de pourcentage la disparition de CO_3^{2-} au profit de HCO_3^- .

Il s'est donc produit :



$$K_1 = 1/K_e$$

$$K_1 = 10^{+14}$$



$$K_2 = 1/K_{a2}$$

$$K_2 = 10^{+10,3}$$

K_1 et K_2 sont supérieures à 10^3 , donc ces deux réactions sont quantitatives.

4.

à la 1^{ère} équivalence, on a :

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) + n(\text{CO}_3^{2-})$$

$$n(\text{H}^+) = c_A \cdot V_{\text{eq}}$$



$$\text{d'où } n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{CO}_{2(g)}) = n_0$$

On remarque qu'une partie de OH^- a été consommée par la réaction de dissolution de $\text{CO}_{2(g)}$.

$$\text{au démarrage du dosage } n(\text{OH}^-) = n(\text{OH}^-)_{\text{initial}} - 2 \cdot n(\text{CO}_2)$$

$$n(\text{OH}^-) = c_0 \cdot V_0 - 2 \cdot n_0$$

$$c_A \cdot V_{\text{eq}} = c_0 \cdot V_0 - 2 \cdot n_0 + n_0$$

$$\text{soit } n_0 = c_0 \cdot V_0 - c_A \cdot V_{\text{eq}}$$

5.

$$n_0 = 5 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \times 30 \cdot 10^{-3}$$

$$n_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

n_0 est la quantité de $\text{CO}_{2(g)}$ contenue dans $V_{\text{air}} = 60 \text{ L}$ d'air (la pompe a un débit de $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ et fonctionne 1,5 h).

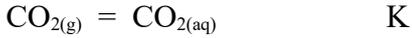
Cela correspond à une pression partielle : $P(\text{CO}_2) = n_0 \cdot R \cdot T / V_{\text{air}}$

$$P(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 298 / 60 \cdot 10^{-3}$$

$$P(\text{CO}_2) = 41 \text{ Pa}$$

6.

Dans la bouteille, $c(\text{CO}_2) = 12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $P = P(\text{CO}_2) = 6 \text{ bar}$



$$K = ([\text{CO}_2]/c^\circ) / (P(\text{CO}_2)/P^\circ)$$

$$[\text{CO}_2] = 12/44 = 0,273 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K = 0,273 / 6$$

$$\mathbf{K = 0,0455}$$

7.

$$s = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K = ([\text{CO}_2]/c^\circ) / (P(\text{CO}_2)/P^\circ) \quad \text{soit } [\text{CO}_2] = K \cdot c^\circ \cdot P(\text{CO}_2)/P^\circ$$

$$K_{A1} = ([\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) / ([\text{CO}_2] \cdot c^\circ)$$

$$K_{A2} = ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) / ([\text{HCO}_3^-] \cdot c^\circ)$$

$$s = [\text{CO}_2] \cdot (1 + K_{A1} \cdot c^\circ / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c^{02} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$s = K \cdot c^\circ \cdot P(\text{CO}_2)/P^\circ \cdot (1 + K_{A1} \cdot c^\circ / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c^{02} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$\mathbf{A = K \cdot c^\circ \cdot P(\text{CO}_2)/P^\circ} \quad \mathbf{B = K_{A1} \cdot c^\circ} \quad \mathbf{C = K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c^{02}}$$

8.

D'après l'expression de 7., s est une fonction décroissante de h , donc **s augmente quand le pH augmente.**

Le CO_2 de l'air est plus soluble dans de l'eau basique que dans l'eau distillée à $\text{pH} = 7$.

9.

$$\text{pH} = 3 \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_{A1} \cdot c^\circ / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,3}$$

$$K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c^{02} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-10,6}$$

$$(1 + K_{A1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{A1} \cdot K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2) \approx 1$$

$$s = K \cdot c^\circ \cdot P(\text{CO}_2)/P^\circ = 0,0455 \times 4 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dans 1 L de champagne à $\text{pH} = 3$, il y a $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol de CO_2 dissous.

10.

quantité de matière de CO_2 à l'équilibre dans 10 cL de champagne

$$n_{\text{eq}} = s \cdot V = 1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

quantité de matière de CO_2 initialement dans 10 cL de champagne

$$n_{\text{init}} = 12/44 \times 0,1 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

quantité de CO_2 dégazé :

$$n(\text{CO}_2) = n_{\text{init}} - n_{\text{eq}}$$

$$n(\text{CO}_2) = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

volume de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K}$ (l'énoncé ne précise aucune température, on suppose le champagne frais)

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T / P(\text{CO}_2) = 2,7 \cdot 10^{-2} \times 8,31 \times 283 / 10^5$$

$$V(\text{CO}_2) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,63 \text{ L}$$

Volume réellement dégazé : 20 % du volume total

$$V = 0,2 \times V(\text{CO}_2)$$

$$V = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

volume d'une bulle de 0,5 mm de diamètre

$$V_{\text{bulle}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^3$$

$$V_{\text{bulle}} = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$$

nombre de bulles

$$N = V/V_{\text{bulle}} = 1,3 \cdot 10^{-4} / 6,5 \cdot 10^{-11}$$

$$N = 2 \cdot 10^6$$

Il y a libération d'environ 2 millions de bulles !