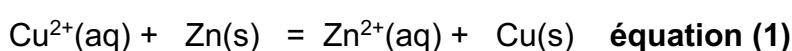


TERMINALE SPÉCIALITÉ PHYSIQUE-CHIMIE
DEVOIR EN CLASSE N°5 – SESSION DU 10/02/2021
Proposition de correction

EXERCICE I. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION AVEC LE COUPLE Zn²⁺(aq)/Zn(s)
(12 points)

1. Première expérience : réaction avec le couple Cu²⁺(aq) / Cu(s)

1.1. (1 pt)



$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]}$$

$$1.2. (1 pt) \quad Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]_i}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_i} = \frac{\frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}}{\frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}} \quad Q_{r,i} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \quad Q_{r,i} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 10}{1,0 \times 10^{-1} \times 20} \quad Q_{r,i} = 0,50$$

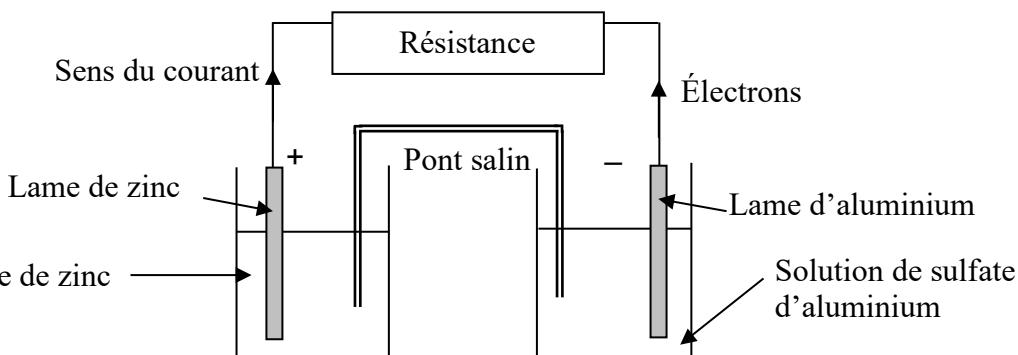
1.3. (1 pt)

$Q_{r,i} < K$, le système va alors évoluer dans le **sens direct**, c'est-à-dire vers la formation d'ions zinc et de cuivre métallique.

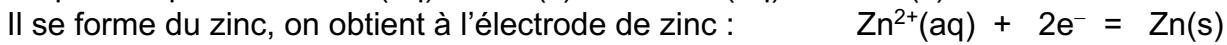
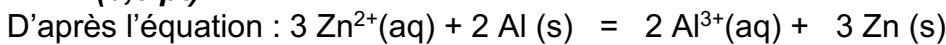
Ceci est en accord avec les observations expérimentales : la solution, initialement bleue, devient incolore donc disparition des ions cuivre (II), un dépôt rougeâtre de cuivre se forme.

2. Deuxième expérience : étude de la pile zinc-aluminium

**2.1.1. et 2.1.2.
(1 pt + 0,5 pt)**



2.2.1. (0,5 pt)



2.2.2. (0,5 pt)

Les électrons sont fournis par l'électrode d'aluminium, et ils sont consommés à l'électrode de zinc. Les électrons circulent de la plaque d'aluminium vers la plaque de zinc.

2.2.3. (0,5 pt)

Voir schéma ci-dessus. Le courant circule dans le sens contraire de celui des électrons et ceux-ci sont attirés par le pôle positif de la pile.

$$2.3.1. (1 pt) [\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] = 3,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ pour un volume } V = 100 \text{ mL} : n(\text{Zn}^{2+})_i = [\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] \cdot V$$

$$n(\text{Zn}^{2+})_i = 3,0 \times 10^{-1} \times 0,100 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Al})_i = \frac{m_2}{M(\text{Al})} \quad n(\text{Al})_i = \frac{3,0}{27,0} = 0,11 \text{ mol}$$

2.3.2. (2 pt) Équation		3 Zn ²⁺ (aq) + 2 Al (s) = 2 Al ³⁺ (aq) + 3 Zn (s)				Quantité d'électrons échangée (mol)
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$n(Zn^{2+})_i = 3,0 \times 10^{-2}$	$n(Al)_i = 0,11$	$1,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	0
En cours de transformation	x	$3,0 \times 10^{-2} - 3x$	$0,11 - 2x$	$1,0 \times 10^{-2} + 2x$	$4,6 \times 10^{-2} + 3x$	$6x$
État maximal	x_{max}	$3,0 \times 10^{-2} - 3x_{max}$	$0,11 - 2x_{max}$	$1,0 \times 10^{-2} + 2x_{max}$	$4,6 \times 10^{-2} + 3x_{max}$	$6x_{max}$

Si les ions zinc constituaient le réactif limitant, on aurait : $3,0 \times 10^{-2} - 3x_{max} = 0$,

$$\text{soit } x_{max} = \frac{3,0 \times 10^{-2}}{3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Si l'aluminium était le réactif limitant, on aurait $0,11 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \frac{0,11}{2} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Zn^{2+} conduit à l'avancement maximal le plus faible, c'est le réactif limitant et $x_{max} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

2.3.3. (1 pt)

$Q_{max} = n(e^-) \cdot F$ avec $n(e^-)$: quantité d'électrons échangée

$$Q_{max} = 6x_{max} \cdot F$$

$$Q_{max} = 6 \times 1,0 \times 10^{-2} \times 9,65 \times 10^4 = 5,8 \times 10^3 \text{ C}$$

EXERCICE II. L'EAU DISTILLEE ET SON pH (8 points)

1. pH de l'eau pure à 25°C

1.1. (0,5pt) Autoprotolyse de l'eau : $2H_2O(l) = H_3O^+ + HO^{-}(aq)$

1.2. (0,5pt)

$K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^{-}(aq)]_{eq}$; cette constante d'équilibre est appelée **produit ionique de l'eau**.

$$1.3.1. (0,5pt) K_e = 1,0 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$1.3.2. (0,5pt) pH = -\log[H_3O^+]_{eq} ; pH = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,0$$

2. Eau distillée laissée à l'air libre

2.1. (0,5pt) Les couples acido-basiques mis en jeu sont :

Couple 1 : $CO_2, H_2O / HCO_3^{-}(aq)$ et Couple 2 : $H_3O^+ / H_2O(l)$

$$2.2. (0,5pt) K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [HCO_3^{-}(aq)]_{eq}}{[CO_2, H_2O]_{eq}}$$

2.3. (0,5pt) $pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$ or $\log(a.b) = \log a + \log b$

$$pK_A = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log \frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

$$pK_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} \quad \text{relation (1)}$$

2.4. (0,5pt)

D'après la relation 1, $\log \frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = \text{pH} - pK_A$

$$\frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - pK_A} \text{ donc } \frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} = 10^{(5,7 - 6,4)} = 10^{-0,7} = 0,20$$

$\frac{[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} < 1$, donc $[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}} < [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$, ainsi l'espèce $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ prédomine sur HCO_3^- .

2.5. (0,5pt) Diagramme de prédominance :



2.6. Tableau d'avancement

2.6.1. (0,5pt)

Équation de la réaction		$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_3^{-\text{(aq)}} + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système chimique	Avancement (mol)				
État initial (mol)	0	c.V	solvant	0	0
État intermédiaire (mol)	x	c.V - x	solvant	x	x
État final (à l'équilibre) (mol)	$x_{\text{éq}}$	$c.V - x_{\text{éq}}$	solvant	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

2.6.2. (0,5pt)

D'après l'équation chimique $[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ or $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
ainsi $[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}} = 10^{-5,7} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$$2.6.3. (1pt) \text{ D'après 2.2. } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

avec $[\text{HCO}_3^{-\text{(aq)}}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}}$, il vient $K_A = \frac{10^{-2\text{pH}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$ donc $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_A}$.

Enfin $K_A = 10^{-\text{pK}_A}$, soit $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_A}} = 10^{(\text{pK}_A - 2\text{pH})}$
 $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = 10^{(6,4 - 2 \times 5,7)} = 10^{-5,0} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

2.6.4. (0,5pt)

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = \frac{c \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c - 10^{-\text{pH}} \text{ donc } c = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} + 10^{-\text{pH}}$$

$$c = 1,0 \times 10^{-5} + 10^{-5,7} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Influence de la composition atmosphérique

3.1. (0,25pt)

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{0,038}{100} \times 1,013 \times 10^5 = 38,494 = 38 \text{ Pa} \text{ avec deux chiffres significatifs.}$$

3.2. (0,25pt)

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = k \cdot p_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = 3,4 \times 10^{-7} \times 38,494 = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.3. (0,5pt)

En 2.6.3., on a trouvé au laboratoire $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ donc une concentration plus faible en dioxyde de carbone que celle obtenue avec de l'air à 0,038 % de CO_2 .

$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$ est proportionnelle au pourcentage en dioxyde de carbone.

Ainsi l'air du laboratoire possède un pourcentage en dioxyde de carbone plus petit que 0,038 %.