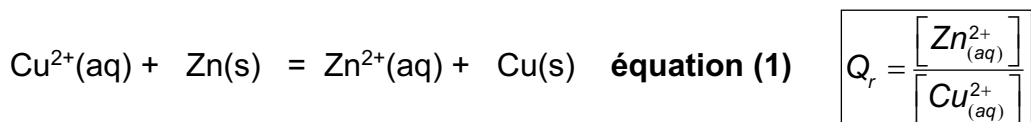


TERMINALE SPÉCIALITÉ PHYSIQUE-CHIMIE
DEVOIR EN CLASSE N°5 – SESSION DU 10/02/2021
Proposition de correction

EXERCICE I. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION AVEC LE COUPLE $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$
(12 points)

1. Première expérience : réaction avec le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$

1.1. (1 pt)



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

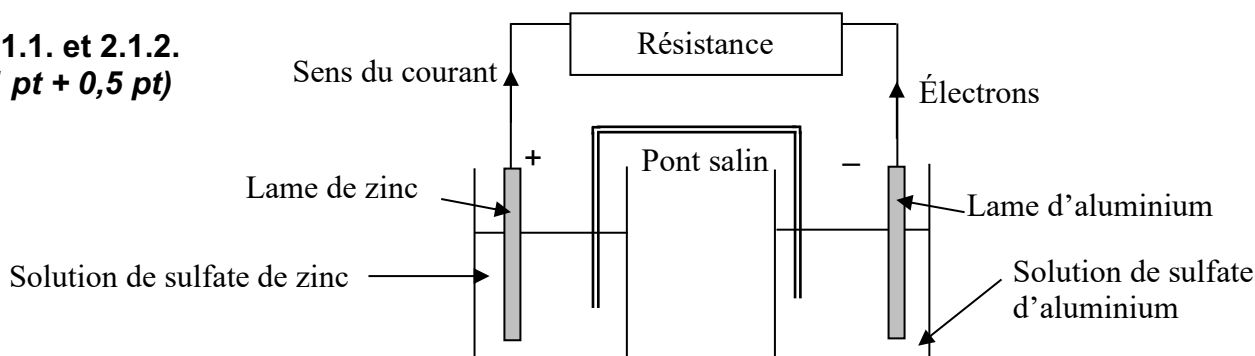
1.3. (1 pt)

$Q_{r,i} < K$, 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)



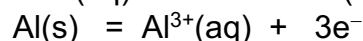
2.2.1. (0,5 pt)

D'après l'équation : $3 \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Al}(\text{s}) = 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Zn}(\text{s})$

Il se forme du zinc, on obtient à l'électrode de zinc :



Et à l'électrode d'aluminium :



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) $[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] = 3,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ 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		$3 \text{ Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Al (s)} = 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ Zn (s)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				Quantité d'électrons échangée (mol)
État initial	0	$n(\text{Zn}^{2+})_i = 3,0 \times 10^{-2}$	$n(\text{Al})_i = 0,11$	$1,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	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}	$3,0 \times 10^{-2} - 3x_{\text{max}}$	$0,11 - 2x_{\text{max}}$	$1,0 \times 10^{-2} + 2x_{\text{max}}$	$4,6 \times 10^{-2} + 3x_{\text{max}}$	$6x_{\text{max}}$

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

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

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

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

2.3.3.(1 pt)

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

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

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

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

1. pH de l'eau pure à 25°C

1.1. (0,5pt) Autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

1.2. (0,5pt)

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$; 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) $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$; $\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,0$

2. Eau distillée laissée à l'air libre

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

Couple 1 : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ et Couple 2 : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$2.2. (0,5pt) K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

2.3. (0,5pt) $pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$ or $\log(a.b) = \log a + \log b$

$$pK_A = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} - \log \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$$

$$pK_A = pH - \log \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} \quad \text{relation (1)}$$

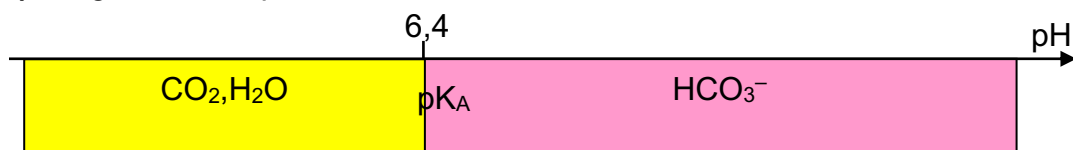
2.4. (0,5pt)

D'après la relation 1, $\log \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} = pH - pK_A$

$$\frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_A} \text{ donc } \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} = 10^{(5,7 - 6,4)} = 10^{-0,7} = 0,20$$

$$\frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} < 1, \text{ donc } [HCO_3^-]_{\text{éq}} < [CO_2, H_2O], \text{ ainsi l'espèce } CO_2, H_2O \text{ prédomine sur } HCO_3^-.$$

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



2.6. Tableau d'avancement

2.6.1. (0,5pt)

Équation de la réaction		$CO_2, H_2O + H_2O(\ell) = HCO_3^-(aq) + H_3O^+$			
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 $[HCO_3^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$ or $[H_3O^+] = 10^{-pH}$
 ainsi $[HCO_3^-]_{\text{éq}} = 10^{-5,7} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

2.6.3. (1pt) D'après 2.2. $K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$

avec $[HCO_3^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-pH}$, il vient $K_A = \frac{10^{-2pH}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$ donc $[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = \frac{10^{-2pH}}{K_A}$.

Enfin $K_A = 10^{-pK_A}$, soit $[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = \frac{10^{-2pH}}{10^{-pK_A}} = 10^{(pK_A - 2pH)}$

$[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = 10^{(6,4 - 2 \times 5,7)} = 10^{-5,0} = \mathbf{1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$

2.6.4. (0,5pt)

$[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = \frac{c \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = c - [H_3O^+]_{\text{éq}} = c - 10^{-pH}$ donc $c = [CO_2, H_2O]_{\text{éq}} + 10^{-pH}$

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

3. Influence de la composition atmosphérique

3.1. (0,25pt)

$p_{CO_2} = \frac{0,038}{100} \times 1,013 \times 10^5 = 38,494 = \mathbf{38 \text{ Pa}}$ avec deux chiffres significatifs.

3.2. (0,25pt)

$[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = k \cdot p_{CO_2}$

$[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = 3,4 \times 10^{-7} \times 38,494 = \mathbf{1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$

3.3. (0,5pt)

En 2.6.3., on a trouvé au laboratoire $[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ donc une concentration plus faible en dioxyde de carbone que celle obtenue avec de l'air à 0,038 % de CO_2 .

$[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}$ 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 %.