



**CORRIGÉ**

Catherine Chardon

**Agrégation interne de sciences physiques,  
option physique-chimie**

**Chimie**

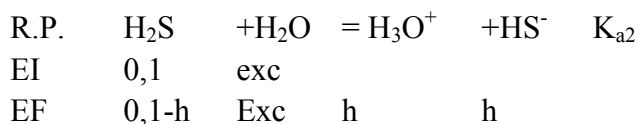
**Corrigé du sujet n°3**

## SOLUTIONS AQUEUSES - CINÉTIQUE CHIMIQUE CORRECTION

### A. Composés du soufre en solution aqueuse.

#### A.I. Dissolution du sulfure d'hydrogène dans l'eau.

##### A.I.1.



Hyp :  $h \ll 0,1$

$$K_{a1} = h^2/0,1 \quad \text{pH} = 1/2(\text{p}K_{a1} - \log 0,1) = 4 \quad \text{pH} = 4$$

On a bien  $10^{-4} \ll 0,1$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{HS}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

de  $K_{a2}$  on tire :  $[\text{S}^{2-}] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

##### A.I.2.

On a  $[\text{Zn}^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{S}^{2-}]_i = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

$$Q = [\text{Zn}^{2+}]_i \cdot [\text{S}^{2-}]_i = 10^{-14} > K_s = 10^{-22,8}$$

**Il y a alors précipitation du sulfure de zinc.**

##### A.I.3.

On a  $K_{a1}K_{a2} = h^2[\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]$  et  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] K_{a1}K_{a2}/h^2 = 10^{-20}/h^2$$

On veut que 99% du zinc soit précipité :  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $Q > K_s$

$$Q = [\text{S}^{2-}][\text{Zn}^{2+}] = 10^{-24}/h^2 > 10^{-22,8}$$

**pH > 0,6**

##### A.I.4.

FeS précipite si  $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] > 10^{-18,4}$ .

$$10^{-22}/h^2 > 10^{-18,4}$$

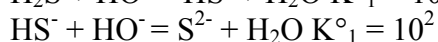
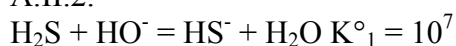
**pH > 1,8**

On veut faire précipiter ZnS sans précipiter FeS **0,6 < pH < 1,8**

#### A.II.1.

Un pH-mètre est un millivoltmètre muni d'une électrode de verre dont le potentiel dépend du pH et d'une électrode de référence (Ag/AgCl). On trouve également des électrodes combinées c'est à dire qui contiennent les deux précédentes en une seule.

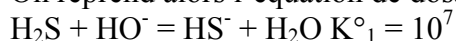
##### A.II.2.



La deuxième acidité a une constante trop faible pour être dosée dans l'eau.

##### A.II.3.

On reprend alors l'équation de dosage de H<sub>2</sub>S :



$K^{\circ}_1 > 10^4$  réaction quantitative et  $K^{\circ}_1 > 10^5$  saut de pH détectable.

A.II.4.

A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant :  $C_0V_0 = CV_e$

$$C_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

A.II.5.

A  $V = V_e$ , La solution équivalente contient l'ampholyte  $\text{HS}^-$  à la concentration  $8 \cdot 10^{-2} \cdot 100/108 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On a le pH d'un ampholyte :  $\text{RP} : 2\text{HS}^- = \text{H}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$  (1)  $K^{\circ} = 10^{-5}$

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 9,5$$

On a négligé la dissociation basique de  $\text{HS}^-$  :  $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{HO}^-$  (2)  $K^{\circ} = 10^{-7}$

Si on avait pris simultanément (1) et (2), on aurait  $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HO}^-] + [\text{S}^{2-}]$

$[\text{HO}^-] = 10^{-4,5} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_2\text{S}] = 7 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2,5} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  limite. On voit également que les constantes des réactions (1) et (2) sont proches. Donc il faudrait faire le calcul exact c'est à dire en prenant en compte (1) et (2) simultanément:

$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HO}^-] + [\text{S}^{2-}]$  On exprime alors  $[\text{H}_2\text{S}]$  avec  $K_{a1}$  et  $[\text{S}^{2-}]$  avec  $K_{A2}$  en remarquant que  $\text{HS}^-$  est toujours l'espèce prépondérante (puisque les constantes de (1) et (2) sont faibles) et  $[\text{HS}^-] = c' = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient alors :

$$hc'/K_{a1} = K_e/h + K_{a2}c'/h$$

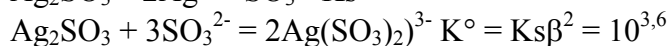
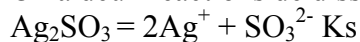
$$\text{pH} = 9,47 : \text{La RP donne une très bonne indication du pH.}$$

A.III.1.



A.III.2.

On a deux réactions de dissolution possibles suivant que l'on est ou non en excès de  $\text{SO}_3^{2-}$



On a  $2s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$

$$\text{On a alors } 2s = \frac{K_s^{\frac{1}{2}}}{[\text{SO}_3^{2-}]^{\frac{1}{2}}} + \beta K_s^{\frac{1}{2}} [\text{SO}_3^{2-}]^{\frac{3}{2}}$$

D'où la relation demandée.

A.III.3.a.

Le solide peut se solubiliser sous forme d' $\text{Ag}^+$  et s diminue si  $[\text{SO}_3^{2-}]$  augmente ou sous forme de complexe en fort excès d'ions sulfites. Entre les deux, il y a un minimum de solubilité.

La droite a correspond à la solubilisation sous forme de  $\text{Ag}^+$  quand il n'y a pas d'excès d'ions sulfites (cad  $\text{pSO}_3$  grand) :  $\log(s) = \log([\text{Ag}^+]/2) = 1/2\text{pSO}_3 + k$

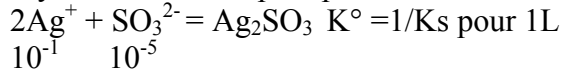
La droite b correspond à la solubilisation sous forme de complexe en excès d'ions sulfites (cad  $\text{pSO}_3$  petit) :  $\log(s) = \log([\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]/2) = -3/2\text{pSO}_3 + k'$

### A.III.3.b.

$pSO_3 = 4,4$  (intersection des droites a et b) ( $[Ag(SO_3)_2^{3-}] = [Ag^+]$ )

### A.III.4.a.

Il y a formation du précipité car on a un sel peu soluble



$$10^{-1} \quad \square \quad 10^{-5}$$

Dans 10 mL  $n(Ag_2SO_3) = 10^{-7}$  mol

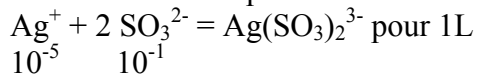
$K_s = [Ag^+]^2 [SO_3^{2-}]$  avec  $[Ag^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ; on trouve  $[SO_3^{2-}] = 10^{-11,8} \text{ mol.L}^{-1}$

### A.III.4.b.

$pSO_3 = 11,8 > 4,4$

### A.III.4.c.

Formation du complexe car fort excès de sulfites



$$\varepsilon \quad 10^{-1} \quad 10^{-5}$$

avec  $\beta$  on trouve  $[Ag^+] = 10^{-11,7} \text{ mol.L}^{-1}$

On calcule  $Q = [Ag^+]^2 [SO_3^{2-}] = 10^{-24,4} < K_s = 10^{-13,8}$

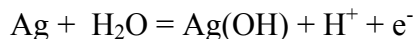
### A.III.4.d.

$pSO_3 = 1 < 4,4$

## B Etude d'une pile

B.1.

• Calcul de  $E_g$  :



• Calcul de  $E_g$  :

$$E_g = E^\circ (AgOH/Ag) + 0,06 \log [H^+] = E^\circ (AgOH/Ag) - 0,06pH$$

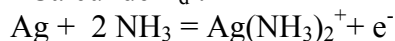
Il faut alors déterminer  $E^\circ (AgOH/Ag)$  en utilisant une combinaison linéaire d'équations par exemple :



$$(4) = (1) + (2) + (3) \text{ d'où } E^\circ (AgOH/Ag) = .0,8 - 0,06pK_s + 0,06pK_e = 1,18 \text{ V}$$

On a donc  $E_g = 1,18 - 0,06 \cdot 12 = 0,46 \text{ V}$

• Calcul de  $E_d$  :



$$E_d = E^\circ (Ag(NH_3)_2^+/Ag) + 0,06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}$$

Détermination de  $E^\circ (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$  :



$$(3) = (1) + (2) \text{ donc } E^\circ (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = 0,8 - 0,06 \log \beta = 0,37 \text{ V}$$

Le complexe se dissocie faiblement :

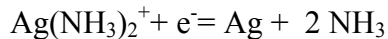


$$1/\beta = 4\varepsilon^3/0,1 \text{ on a } \varepsilon = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{NH}_3] = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On a donc } E_d = 0,37 + 0,06 \log(0,1/(2,33 \cdot 10^{-3})^2) = \mathbf{0,62 \text{ V}}$$

Les concentrations qui interviennent dans les formules de Nernst ci-dessus sont les concentrations initiales car la pile ne débite pas (circuit ouvert car l'impédance du voltmètre est grande).

Le compartiment de droite est donc le pôle positif ; le lieu où arrivent les électrons : le lieu de la réduction



**L'électrode d'argent de droite est la cathode.**

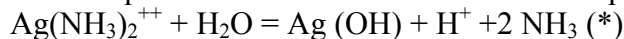
Le compartiment de gauche est le pôle négatif, le lieu d'où partent les électrons le lieu de l'oxydation :



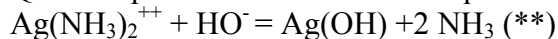
**L'électrode d'argent de gauche est l'anode.**

$$\mathbf{E = E_d - E_t = 0,16 \text{ V}}$$

**B.2.** L'équation bilan de fonctionnement de la pile est donc



Que l'on peut écrire en milieu basique



$$\text{B.3. Pour } (*) \quad K^{o*} = 10^{(1,18 - 0,37)/0,06} = \mathbf{10^{13,5}}$$

$$\text{Pour } (**)\quad K^{o**} = K^{o*}/K_e = \mathbf{3,2}$$

## C Cinétique : Fermentation alcoolique – étude de la première étape de transformation.

C.1. Etude de la première réaction de transformation

$$C.1. \phi_1 = [E_1] + [E_1G] + [GPhE_1]$$

$$\text{Or } K_2 = \frac{[E_1G]}{[E_1][G]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \text{ et } K_4 = \frac{[GPhE_1]}{[E_1][GPh]} = \frac{k_4}{k_{-4}}$$

En exprimant  $[E_1]$  et  $[GPhE_1]$  avec  $K_2$  et  $K_4$ , on obtient :

$$\phi_1 = [E_1G] \left[ \frac{1}{K_2[G]} + 1 + \frac{K_4[GPh]}{K_2[G]} \right]$$

C.2. Si  $(R_1)$  et  $(R_4)$  sont équilibrées,  $(R_3)$  étape lente, est cinétiquement déterminante et  $v_1 = v_3$

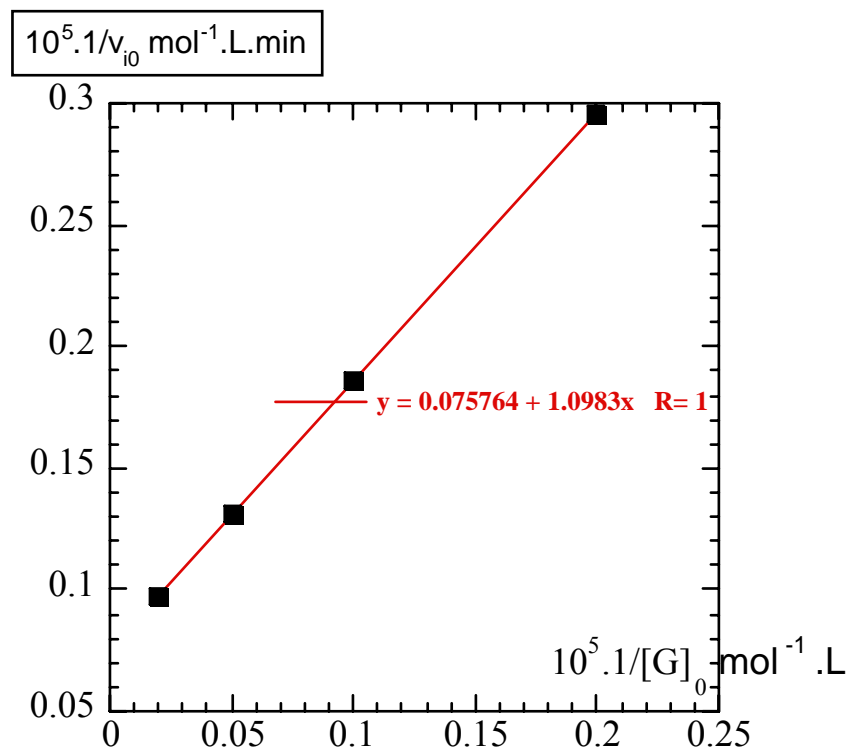
On a donc  $v_1 = v_3 = k_3[E_1G][ATP]$  Soit en utilisant le bilan de matière précédent :

$$v_1 = \frac{k_3 K_2 [ATP] \Phi_1 [G]}{1 + K_2 [G] + K_4 [GPh]}$$

C.3.

$$\frac{1}{v_{i0}} = \frac{1 + K_4 [GPh]_0}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1} \cdot \frac{1}{[G]_0} + \frac{1}{k_3 [ATP]_0 \Phi_1}$$

$$b_1 = \frac{1 + K_4 [GPh]_0}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1} \text{ et } a_1 = \frac{1}{k_3 [ATP]_0 \Phi_1}$$



On obtient  $a_1 = 0,076 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}$  et  $b_1 = 1,0 \text{ min}$

C.4.

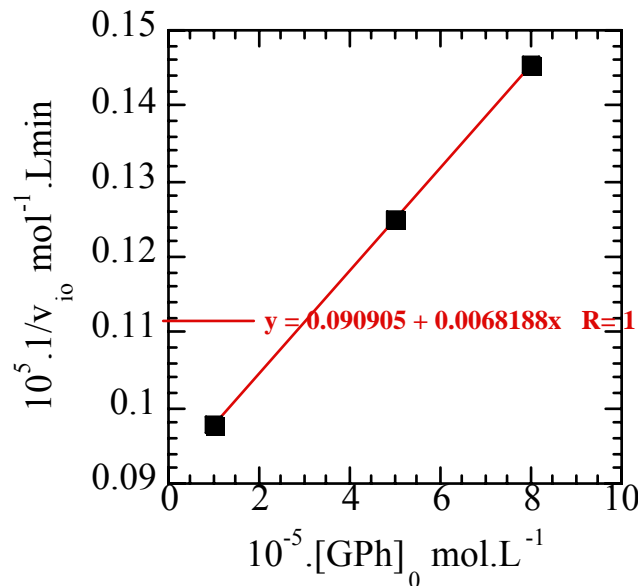
$$a_1 = \frac{1}{k_3[ATP]_0\Phi_1}$$

On en déduit alors la valeur de  $k_3 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

C.5.  $1/v_{i0}$  peut s'écrire également :

$$\frac{1}{v_{i0}} = \frac{1 + K_2[G]_0}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1 [G]_0} + \frac{K_4}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1 [G]_0} [GPh]_0$$

$a_2$  et  $b_2$  sont des constantes pour les trois dernières valeurs car  $[G]_0$  est une constante.



On trouve  $a_2 = \frac{1 + K_2[G]_0}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1 [G]_0} = 9,09 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}$ .

$$b_2 = \frac{K_4}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1 [G]_0} = 6,8210^7 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}$$

$$a_2/a_1 = \frac{1 + K_2[G]_0}{K_2[G]_0} K_2 = \frac{1}{[G]_0} \left[ \frac{a_1}{a_2 - a_1} \right] = 1,0 \cdot 10^4$$

$$b_2/a_2 = \frac{K_4}{1 + K_2[G]_0} K_4 = 4,6 \cdot 10^4$$

C.6.  $b_1$  fait double emploi avec  $b_2$  mais elle peut servir à vérifier la cohérence des résultats :

$$b_1 = \frac{1 + K_4[GPh]_0}{k_3 K_2 [ATP]_0 \Phi_1} = \frac{(1 + K_4[GPh]_0)a_1}{K_2} K_4 = 4,76 \cdot 10^4 \text{ ce qui est cohérent avec la valeur précédente.}$$