

CORRIGE DE L'EPREUVE DE CHIMIE

Pollution de l'air

A -Pollution de l'air par le mercure

I -Incinération d'une pile bouton

1- Diagramme potentiel-pH du zinc

(a) Pour chaque frontière entre deux espèces correspondant à des degrés d'oxydation (DO) différents (frontière non verticale) : le domaine situé au-dessus de la frontière est celui de l'oxydant (DO le plus élevé) et le domaine situé sous la frontière correspond à celui du réducteur (DO le plus faible).

A DO fixe (frontière verticale), si le pH augmente le composé comporte de plus en plus d'ions hydroxyde (espèces de plus en plus basiques).

A : Zn^{2+} ; B : $Zn(OH)_{2(s)}$; C : $Zn(OH)_4^{2-}$; D : $Zn_{(s)}$.

(b) $Zn(OH)_4^{2-}$

(c) pH_1 ? Frontière entre Zn^{2+} et $Zn(OH)_{2(s)}$

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_{2(s)}$ à la frontière, $[Zn^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (d'après la convention de frontière b dans les données)

K_s

$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{[Zn^{2+}]}{K_s} \Rightarrow \mathbf{pH_1 = 6,5}$$

(d) pH_2 ? Frontière entre $Zn(OH)_{2(s)}$ et $Zn(OH)_4^{2-}$

$$\frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2}$$

$$Zn(OH)_{2(s)} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} \quad K_{eq} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = K_s * \frac{1}{K_s} = 10^{-1,5}$$

à la frontière, $[Zn(OH)_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (d'après la convention de frontière b dans les données).

$$K_{eq} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{K_{eq}} \Rightarrow \mathbf{pH_2 = 13,75}$$

(e) $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ on trouve $E_{\text{frontière}} = 1,23 - 0,06pH$

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$ on trouve $E_{\text{frontière}} = -0,06pH$

A tracer sur le graphe + Zones de prédominance

(f) Le zinc métallique Zn et l'eau ont des domaines disjoints quel que soit le pH donc le zinc n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau. Cependant il peut exister dans l'eau s'il y a passivation.

2- Etude de la pile

(a) D'après l'écriture de la pile, les deux couples sont : $Zn(OH)_4^{2-}/Zn_{(s)}$ et $HgO_{(s)}/Hg_{(l)}$.

(b)

Milieu basique :

(1) $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 4OH^-$

(2) $HgO_{(s)} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)} + 2OH^-$

(c)

i- « Conditions standard » signifie activités des espèces égales à 1 soit activité de HO^- égale à 1 ($\text{pH} = 14$) et $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, les solides Zn et HgO et le liquide Hg sont purs et seuls dans leur phase, la pression est égale à un bar.

ii- La force électromotrice est égale à : $E_{\text{em}} = E_+ - E_- = E^\circ_+ - E^\circ_-$ puisqu'on travaille dans les conditions standard.

Le couple de potentiel standard le plus élevé est le couple du mercure qui est donc le pôle positif de la pile.

Le couple de potentiel standard le plus faible est celui du zinc qui est donc le pôle négatif de la pile.

$$E_{\text{em}} = 0,10 - (-1,21) = 1,31\text{V}$$

(d) HgO est donc réduit (Hg= pôle positif) et Zn est oxydé (Zn = pôle négatif)



3- Incinération de la pile

(a) la quantité d'électricité s'écrit $q = I.t = (n_{e^-} \text{ échangés}).F$

$$(b) n(\text{Hg}) = \frac{1}{2}(n_{e^-} \text{ échangés}) = \frac{It}{2F} \quad m(\text{Hg}) = M(\text{Hg}) * \frac{It}{2F}$$

(c) $m(\text{Hg}) = 374 \text{ mg}$

(d) Soit VLE la valeur limite d'exposition au mercure dans l'air ($\text{VLE} = m(\text{Hg})/\text{Vair}$), le volume d'air qui peut être pollué Vair s'écrit : $\text{Vair} = m(\text{Hg})/\text{VLE} = 7480 \text{ m}^3$

II- Pollution d'un local par du mercure liquide

1- La VLE est égale à 5.10^{-5} g/m^3

$$P_{\text{max}} = \frac{nRT}{V} = \frac{m(\text{Hg})RT}{M(\text{Hg})V} = \frac{(\text{VLE})RT}{M(\text{Hg})} = \frac{5.10^{-5} * 8,31 * 298}{200,6} = 6,2.10^{-4} \text{ Pa} = 6,2.10^{-9} \text{ bar}$$

2- $\text{Hg}(l) \rightleftharpoons \text{Hg}(g)$

$$3- \Delta_t G^\circ = \Delta_t H^\circ - T \Delta_t S^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{Hg}(g)} - T(S^\circ_{\text{Hg}(g)} - S^\circ_{\text{Hg}(l)}) = 31,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4-

$$(a) \Delta_t G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \Rightarrow K^\circ = 2,65.10^{-6}$$

$$\frac{a(\text{Hg}(g))}{a(\text{Hg}(l))}$$

$$(b) K^\circ = \frac{a(\text{Hg}(g))}{a(\text{Hg}(l))}$$

(c) $K^\circ = p(\text{Hg}(g))_{\text{eq}}/P^\circ = P_{\text{sat}}/P^\circ$ car l'activité du mercure liquide est égale à un (liquide seul dans sa phase) donc $P_{\text{sat}} = 2,65.10^{-6} \text{ bar} = 2,65.10^{-1} \text{ Pa}$

$$(d) \text{Rapport} = \frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{max}}} = \frac{2,65.10^{-6}}{6,2.10^{-9}} = 427$$

$$(e) n(\text{Hg}(g)) = \frac{P_{\text{sat}} V}{RT} = \frac{2,65.10^{-1} * 30}{8,31 * 298} = 3,2.10^{-3} \text{ mol} \quad \text{soit } m(\text{Hg}(g)) = 644 \text{ mg}$$

La quantité de mercure répandue dans la pièce (un gramme) est suffisante pour atteindre l'équilibre. La valeur limite d'exposition est donc largement dépassée (427 fois).

B -Pollution de l'air par le dioxyde de soufre

I- Structure de la matière

Ces deux éléments appartiennent donc à la **même famille** (même colonne) et sont situés **un en dessous de l'autre** dans la classification périodique.

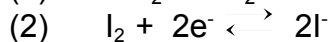
2- La couche de valence ($n = 3$) du soufre comporte une sous-couche 3d vide ce qui permet au soufre de former 2, 4 ou 6 liaisons avec ses 6 électrons de valence. Par contre, l'oxygène peut accueillir au maximum 8 électrons sur sa couche de valence ($n = 2$) donc former deux liaisons.

3- $O=S=O$ avec deux doublets non liants sur chaque atome d'oxygène et un doublet non liant sur l'atome de soufre.

II- Dosage du dioxyde de soufre dans l'air

1-

(a) En utilisant les couples rédox donnés :



d'où l'équation bilan : $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + SO_4^{2-} + 2I^-$ (réaction I)

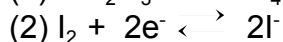
(b) $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -2F(E^\circ_2 - E^\circ_1)$

$\frac{(0,62 - 0,17) \cdot 2}{0,059}$

(c) Constante d'équilibre $K^\circ = 10^{\frac{(0,62 - 0,17) \cdot 2}{0,059}} = 1,8 \cdot 10^{15}$; réaction quantitative.

2-

(a)



d'où l'équation bilan : $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$ (réaction II)

(b) $n(I_2)_{\text{consommé dans II}} = 1/2 n(S_2O_3^{2-})$

(c) $n(I_2)_0 = n(I_2)_{\text{consommé dans I}} + n(I_2)_{\text{consommé dans II}} = n(SO_2) + 1/2 n(S_2O_3^{2-})$

donc $n(SO_2) = n(I_2)_0 - 1/2 n(S_2O_3^{2-})$

$$C(SO_2(A)) = \frac{C_0 V_0 - 1/2 C_1 V_1}{V_A} = \frac{10^{-3} \cdot 2 - 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 34,8}{100} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

(d) On a donc $2,6 \cdot 10^{-7}$ mol de gaz dans 100 L d'air soit une concentration de **$2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$** .

3- $C(SO_2)_{\text{massique}} = C(SO_2) \cdot M(SO_2) = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-3} = \mathbf{166 \mu\text{g.m}^{-3}}$, la valeur limite n'est donc pas dépassée.

III- Hydrodésulfuration

1- $\Delta_r H^\circ = \left(\sum_i v_i \Delta_f H_i^\circ \right) = \mathbf{-264,7 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\Delta_r G^\circ = \left(\sum_i v_i \Delta_f G_i^\circ \right) = \mathbf{-168,8 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ donc $\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \mathbf{-322 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}} < 0$, donc le désordre diminue ce qui est cohérent puisqu'on passe de 5 moles de gaz à 2 moles de gaz au cours de la réaction.

2- $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ_1 \Rightarrow K^\circ_1 = 4,0.10^{29}$

3- Le thiophène est noté Th.

	Th	H ₂	H ₂ S	C ₄ H ₁₀	N _{tot,gaz}
Etat initial	N ₁	4N ₁	0	0	
Etat d'équilibre	N ₁ (1-α)	4N ₁ -4N ₁ α=N ₁ (1-α)	N ₁ α	N ₁ α	5N ₁ -3N ₁ α=N ₁ (5-3α)

(a) D'après la loi de modération, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses, soit ici dans le sens direct. Une augmentation de pression permet donc d'augmenter le taux de conversion du thiophène.

(b)

$$K^\circ = \frac{a_{H_2S} \cdot a_{C_4H_{10}}}{a_{Th} \cdot a_{H_2}^4} = \frac{P_{H_2S} \cdot P_{C_4H_{10}} \cdot P^{\circ 3}}{P_{Th} \cdot P_{H_2}^4} = \frac{n_{H_2S} \cdot n_{C_4H_{10}} \cdot (n_{tot,gaz})^3 P^{\circ 3}}{n_{Th} \cdot n_{H_2}^4 \cdot P^3} = \frac{\alpha^2 \cdot (5-3\alpha)^3 P^{\circ 3}}{(1-\alpha)^5 \cdot 4^4 \cdot P^3}$$

(c) $K^\circ_2 = 11862$

$$\ln\left(\frac{K^\circ(T_f)}{K^\circ(T_0)}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{-1}{T_f} + \frac{1}{T_0}\right)$$

(d) Loi de Van't Hoff, on intègre :

avec $T_f = T_2 = \text{inconnu}$ et $T_0 = T_1 = 298K \Rightarrow T_2 = 662 K$

4-

	Th	H ₂	H ₂ S	C ₄ H ₁₀
Etat initial	N ₁	N ₂	0	0
Etat d'équilibre	N ₁ (1-α)	N ₂ -4N ₁ α	N ₁ α	N ₁ α

$$(a) \quad P(C_4H_{10}) = P(H_2S) = \frac{N_1 \alpha RT}{V} = \alpha P_1 = 0,999 P_1$$

$$P(Th) = (1-\alpha)P_1 = 10^{-3} P_1$$

$$\frac{\alpha^2 \cdot P_1^2 \cdot P^{\circ 3}}{P_1 \cdot (1-\alpha) \cdot P_{H_2}^4} = \frac{0,999^2 \cdot P_1 \cdot P^{\circ 3}}{10^{-3} \cdot P_{H_2}^4}$$

$$(b) K^\circ_2 =$$

(c) On en déduit $P(H_2) = 0,36 \text{ bar}$ à l'équilibre.

$$\frac{(N_2 - 4N_1 \alpha)RT}{V} = \frac{N_2 RT}{V} - \frac{4N_1 \alpha RT}{V} = (P_{H_2})_i - 4P_1 \alpha$$

$$(d) P(H_2) =$$

$$\Rightarrow (P_{H_2})_i = 1,16 \text{ bar}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{(P_{H_2})_i}{P_1} =$$

(e) $5,8$ donc on a introduit un excès de dihydrogène pour déplacer l'équilibre dans le sens direct.