

EPREUVE  
Equilibres en solution (Chim3A)  
Durée : 2 h 00

Aucun document autorisé – calculatrice autorisée

*Remarque : toutes les expériences sont réalisées à 25°C*

**Fonctionnement d'une pile bouton**

On se propose d'étudier le fonctionnement d'une pile « bouton » ou « pile au mercure ». On débutera d'abord par étudier quelques propriétés du zinc, du mercure et de leurs composés.

A. Propriétés du zinc et de ses composés

A.1. On attribue à l'hydroxyde de zinc (II) des propriétés amphotères. Justifier cette affirmation en vous appuyant sur les données de la page 2.

A.2. Exprimer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc en fonction de la concentration initiale en ions  $Zn^{2+}$  (C), de  $K_{s1}$  et  $K_e$ . Calculer ce pH pour  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A.3. Exprimer le pH de fin de redissolution de l'hydroxyde de zinc en fonction de la concentration initiale en ions  $Zn^{2+}$  (C) et de  $K_{s2}$ . Calculer ce pH pour  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A.4. Lorsque  $Zn(OH)_2$  est présent c'est-à-dire entre les 2 valeurs de pH établies en A.2. et A.3., donner l'expression de  $\log([Zn^{2+}])$  et de  $\log([Zn(OH)_4^{2-}])$  en fonction du pH.

A.5. Tracer l'évolution de  $\log([Zn^{2+}])$  et de  $\log([Zn(OH)_4^{2-}])$  en fonction du pH sur la feuille de papier millimétrée ci-jointe, et en déduire graphiquement à quel pH la solubilité de l'hydroxyde de zinc est minimale.

B. Propriétés du mercure et de ses composés

L'ion mercure (I)  $Hg_2^{2+}$  peut jouer le rôle d'oxydant et de réducteur dans deux couples oxydoréducteurs. La réaction entre ces deux couples est appelée « dismutation » de l'espèce commune aux deux couples.

B.1. Ecrire les demi-équations relatives à ces deux couples

B.2. Ecrire la réaction de dismutation de l'ion mercure (I)

B.3. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

B.4. En déduire si l'ion mercure (I) est stable en solution aqueuse ?

### C. Fonctionnement de la pile « bouton »

Le schéma de fonctionnement de cette pile s'écrit :  $\text{Hg}_{(\text{liq})} / \text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{s})} // \text{Na}^+, \text{OH}^- // \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$

C.1. Déterminer le potentiel standard  $E_5^\circ$  à  $\text{pH} = 0$  du couple  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$  à partir de  $\text{pK}_{\text{s}1}$ ,  $E_1^\circ$  et  $K_e$ .

C.2. Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en l'exprimant avec la loi de Nernst. En déduire que la force électromotrice de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte  $\text{Na}^+, \text{OH}^-$ . Déterminer sa valeur.

C.3. Donner le pôle positif et le pôle négatif de la pile. Quelle électrode constitue la cathode et quelle électrode constitue l'anode ? Ecrire les demi-équations mises en jeu à chaque électrode.

C.4. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

#### **Données numériques à 298K :**

Potentiels standard d'oxydoréduction à  $\text{pH} = 0$  par rapport à l'ENH :

$$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(\text{s})} : E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$$

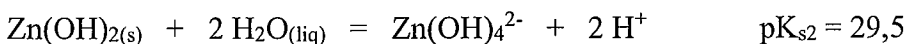
$$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_{2^{2+}} : E_2^\circ = 0,92 \text{ V}$$

$$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_{(\text{liq})} : E_3^\circ = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Hg}_{(\text{liq})} : E_4^\circ = 0,93 \text{ V}$$

Produits de solubilité :

$$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} : \text{pK}_{\text{s}1} = 17,2$$



Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14,0$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday :  $F = 95500 \text{ C}$

N° anonymat :

