

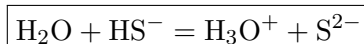
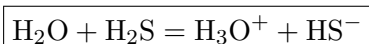
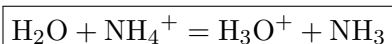
Sujet 1 – corrigé

I Réaction entre deux couples différents

On donne : $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$, $pK_{A1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$ et $pK_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$.

1) Écrire les équations des réactions sur l'eau des acides faibles cités ci-dessus.

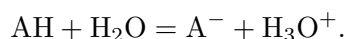
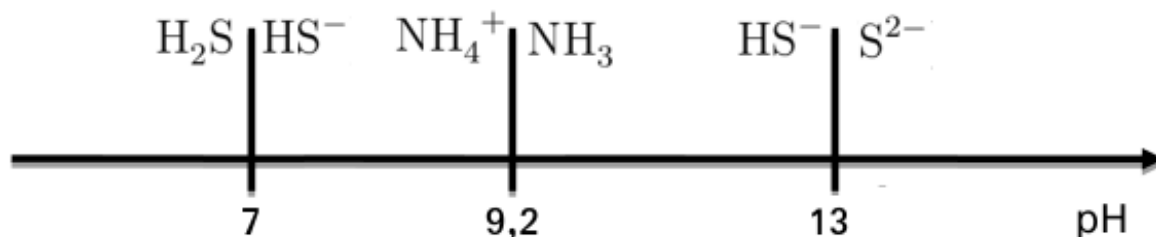
Réponse



Domaines de prédominance :

2) Construire le diagramme de prédominance des trois couples sur le même axe de pH. Justifier la construction en démontrant pour quelles valeurs du pH l'ion ammonium est prédominant sur l'espèce ammoniacale.

Réponse



$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow pK_A = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

◇ Si $pK_A < \text{pH}$, alors la forme basique du couple A^- prédomine.

◇ Si $pK_A > \text{pH}$, alors la forme acide du couple AH prédomine.



On introduit dans 100mL de solution 1mmol de sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

3) Les ions ammonium NH_4^+ et sulfure S^{2-} peuvent-ils coexister en solution ? Justifier.

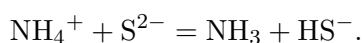
Réponse

Non car leur zone de prédominance sont disjointes.



4) Il se produit donc une réaction acide-base : laquelle ?

Réponse



- 5) Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclure.

Réponse

À l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A}{K_{A1}} = 10^{-pK_A + pK_{A1}} = 10^{3,8} \gg 1.$$

C'est normal de trouver une constante d'équilibre grande devant 1 puisqu'on vient de dire que la réaction va se faire dans le sens direct et que la différence de pKa entre ces 2 couples est de plusieurs unités.



- 6) Calculer la concentration molaire des espèces NH_4^+ , NH_3 et HS^- à l'équilibre.

Réponse

Un tableau d'avancement est

Espèce	NH_4^+	S^{2-}	=	NH_3	HS^-
État initial $t = 0$	2mmol	1mmol		0	0
À l'équilibre	$2 - \xi$	$1 - \xi$		ξ	ξ

On a alors :

$$K = \frac{\xi^2}{(2 - \xi)(1 - \xi)}$$

Puisque $K \gg 1$, alors $\xi \approx 1$ ou $\xi \approx 2$ donc $\xi \approx 1$ (car la quantité de matière de S^{2-} ne peut être négative). Le volume est de 100mL. On a alors à l'équilibre :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= 0,1\text{mmol/L} \\ [\text{S}^{2-}] &\approx 0\text{mmol/L} \\ [\text{NH}_3] &= 0,1\text{mmol/L} \\ [\text{HS}^-] &= 0,1\text{mmol/L}. \end{aligned}$$



- 7) Quel est le pH final de la solution ?

Réponse

On sait que à l'équilibre :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A.$$



- 8) Calculer la concentration molaire des espèces H_2S et S^{2-} .

Réponse

D'après les questions précédentes, on sait que :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &\approx 0\text{mmol/L} \\ [\text{S}^{2-}] &\approx 0\text{mmol/L} \\ [\text{HS}^-] &= 0,1\text{mmol/L}, \end{aligned}$$

et les constantes d'équilibres sont

$$K_{A1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad ; \quad K_{A2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}.$$

On en déduit que :

$$\boxed{[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A1}} = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/L}} \quad ; \quad \boxed{[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{A2}[\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/L}}.$$

On rappelle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (cf question 7).



Sujet 2 – corrigé

I Déphosphatation des eaux

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient différents procédés sont mis en oeuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$.

Un effluent aqueux contient une concentration totale en phosphore $C_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration totale $C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 15 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'azote. Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,2.

On introduit, sans modification de volume, du chlorure de magnésium MgCl_2 , sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate PO_4^{3-} en struvite.

Données : (à 25 °C)

- ◇ Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
 - ◇ Constantes d'acidité
 - ▷ $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- : K_{a1} = 10^{-2,1}$;
 - ▷ $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} : K_{a2} = 10^{-7,2}$;
 - ▷ $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-} : K_{a3} = 10^{-12,4}$;
 - ▷ $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 : K_{a4} = 10^{-9,2}$
 - ◇ Equilibre de dissolution de la struvite : $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+$;
Produit de solubilité de la struvite : $K_s = 10^{-11}$
 - ◇ Masse molaire du chlorure de magnésium : $M(\text{MgCl}_2) = 95 \text{ g/mol}$
- 1) A quelle condition sur la concentration initiale en Mg^{2+} observe-t-on la précipitation de la struvite ? En déduire la masse minimale m_{\min} de chlorure de magnésium que l'on doit introduire dans 5 m^3 d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.

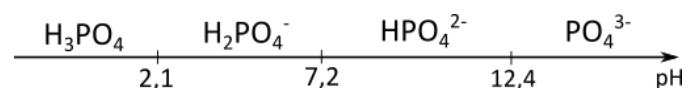
Réponse

La condition limite de précipitation de la struvite s'écrit

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+] = K_s \Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+]}$$

Comme $\text{pH} = \text{p}K_{a4}$, $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = \frac{C_N}{2} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Pour déterminer $[\text{PO}_4^{3-}]$, on peut construire le diagramme de prédominance des espèces phosphorées :



Le pH étant de 9,2, l'espèce prédominante est HPO_4^{2-} . On peut donc faire l'hypothèse $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx C_P$. On a alors

$$\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 9,2 - 12,4 \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-3,2} C_P = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

On obtient alors

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{10^{-11}}{2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 7,5 \cdot 10^{-3}} = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

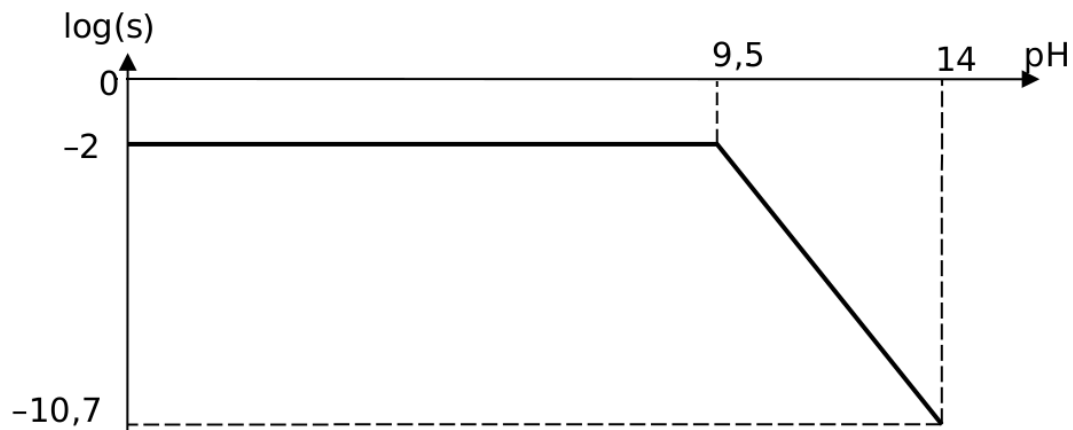
Il s'agit de la concentration minimale à introduire pour que la précipitation commence. Dans $V = 5 \text{ m}^3$ d'effluent cela correspond à une quantité de matière de chlorure de magnésium introduite $n_{\text{MgCl}_2} = n_{\text{Mg}^{2+}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot 5000 = 27 \text{ mol}$, soit une masse $m_{\text{MgCl}_2} = 27 \cdot 95 = 2565 \text{ g} = 2,6 \text{ kg}$.



Sujet 3 – corrigé

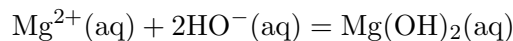
I Lecture de diagramme pS

On considère une solution contenant des ions Mg^{2+} de concentration 10^{-2} mol/L , on ajoute petit à petit une solution d'hydroxyde de sodium. On mesure le pH du mélange et on observe l'aspect de la solution. On négligera la dilution due à l'ajout de soude, en supposant par exemple que la soude est concentrée. On appelle s la solubilité de l'hydroxyde de magnésium solide qui est égale ici à la concentration en ions Mg^{2+} dissous et on trace $\log(s)$ en fonction du pH :



- 1) Quelle est la réaction de précipitation étudiée ?

Réponse



- 2) Comment varie la solubilité s sur l'axe vertical ?

Réponse

Avec peu de soude ($\text{pH} = 0$ à $9,5$, la solubilité ne varie pas, puis elle diminue exponentiellement (car le graphique est en échelle logarithmique) à pH élevé (beaucoup de soude versée).



- 3) Interpréter les deux parties de la courbe et en déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.

Réponse

L'équation de la réaction et le tableau d'avancement (en quantité de matière) est :

	Mg^{2+}	2HO^{-}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
état initial	n_0	n_1	0
état d'équilibre	$n_0 - \xi$	$n_1 - 2\xi$	ξ

La constante de la réaction (produit de solubilité) est :

$$V^2 K_s = (n_0 - \xi)(n_1 - 2\xi) \Rightarrow \xi^2 - \xi\left(\frac{n_1}{2} + n_0\right) + \frac{n_1 n_0 - V^2 K_s}{2} = 0$$

où V est le volume de la solution. On peut écrire cette relation d'une autre manière afin de faire apparaître le pH :

$$V K_s = (n_0 - \xi)[\text{HO}^{-}]^2 \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2 V K_s}{K_e^2} = n_0 - \xi \Rightarrow \xi = n_0 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2 V K_s}{K_e^2}$$

Puisque ξ est l'avancement de la réaction, il faut que $\xi > 0$. Si le pH est petit, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ grand, alors il n'y a pas de solution, donc la réaction ne se fait pas : la concentration de Mg^{2+} ne varie pas.

Lorsque le pH augmente, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devient petit et il existe une solution, donc l'avancement augmente.

Pour calculer K_s , on se place à l'apparition du précipité, c'est-à-dire quand $\xi = 0$ et donc quand $\text{pH} = 9,5$:

$$K_s = \frac{c_0 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow pK_s = -\log(0,01) + 14 \times 2 - 2\text{pH} = 2 + 28 - 19 = 11$$

Finalement, on obtient :

$K_s = 10^{-11}$



- 4) Citer deux facteurs influençant la précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de n'importe quel solide.

Réponse

Température, pH



Sujet 4 – corrigé

I Précipitation du sulfure de zinc

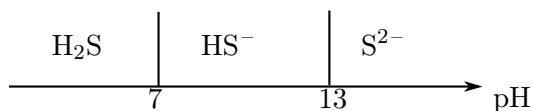
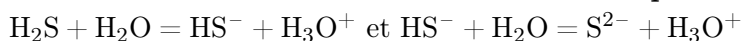
Le sulfure de dihydrogène H_2S en solution aqueuse est un diacide faible. On donne :

◇ couple $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$: $pK_{a1} = 7$

◇ couple $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$: $pK_{a2} = 13$.

- 1) Écrire les deux réactions associées aux constantes d'acidité des deux couples. Tracer le diagramme de prédominance.

Réponse

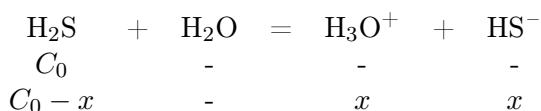


◇

- 2) Déterminer le pH d'une solution de H_2S de concentration $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réponse

Comme $K_{a1} \gg K_{a2}$, la réaction prépondérante est



Hyp : réaction peu avancée : $C_0 \gg x$

Néglige autoprotolyse de l'eau : $x \gg 10^{-7}$

$$K_{a1} = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = 10^{-4.5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad ; \quad \text{pH} = 4,5$$

Vérifications : hyp OK + prédominance de H_2S donc réaction prépondérante ok

◇

- 3) En faisant barboter du sulfure de dihydrogène dans l'eau, on réalise une solution saturée. La concentration dissoute est alors constante quelle que soit la valeur du pH :

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{dissout}} = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \forall \text{pH}$$

On fait varier le pH par ajout d'acide ou de base forte. On supposera le volume V de la solution constante. Exprimer $\log[\text{S}^{2-}]$ en fonction du pH.

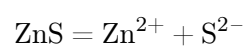
Réponse

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow \log[\text{S}^{2-}] = -21 + \text{pH}$$

◇

- 4) L'ion Zn^{2+} précipite en présence d'ion sulfure pour former du sulfure de zinc ZnS de $pK_s = 22$. On ajoute des ions Zn^{2+} en concentration $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à la solution précédente. Déterminer le pH de début de précipitation. On considère que l'ion a totalement précipité lorsque sa concentration atteint un centième de sa concentration initiale. Déterminer le pH de fin de précipitation.

Réponse



$$pH = 0.5(-pK_s + 21 - \log [\text{Zn}^{2+}])$$

pH de début : 0,5

pH de fin : 1,5



Sujet 5 – corrigé

I Pile à combustible à oxyde solide

écrit PT 2015

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma de la Figure ??

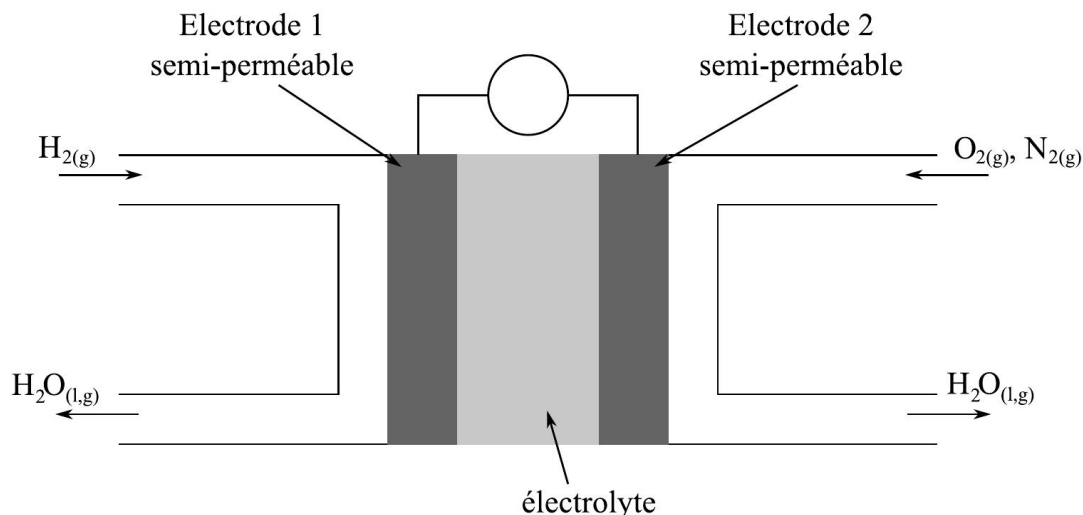


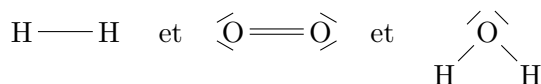
FIGURE 23.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints, alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

- 1) Indiquer la position des atomes constitutifs des réactifs et du produit dans le tableau périodique. En déduire leur nombre d'électrons de valence et ainsi les schémas de LEWIS des trois molécules.

Réponse

L'hydrogène est dans la première ligne, première colonne donc 1 électron de valence et respecte la règle du duet ; l'oxygène deuxième ligne, 16^e colonne donc 6 électrons de valence et respecte la règle de l'octet. Ainsi,



- 2) À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

Réponse

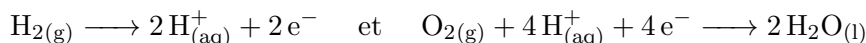
Au niveau de l'électrode 1, il y a arrivée de dihydrogène, un réducteur, et départ d'eau, l'oxydant associé : il y a donc **oxydation du dihydrogène**, et **l'électrode 1 est l'anode**. Réciproquement à l'électrode 2 il y a arrivée de dioxygène, un oxydant, et départ d'eau qui est le réducteur associé : il y a donc **réduction du dioxygène**, et **l'électrode 2 est la cathode**. Ainsi, les électrons traversent la pile de l'électrode 1 vers l'électrode 2.



- 3) Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

Réponse

D'après la question précédente,


Signe des demi-équations

Il n'est jamais faux d'écrire les demi-équations avec des signes « = », mais comme la pile débite on suppose qu'on s'intéresse au sens de fonctionnement ; on peut insister sur la transformation avec une flèche.



- 4) Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

Réponse

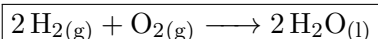
Parmi les espèces en présence, c'est le **dihydrogène** qui est oxydé, c'est donc lui le combustible.



- 5) En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Réponse

En combinant les demi-équations :



Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

- 6) Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.

Réponse

La masse molaire du dihydrogène est $M_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; la quantité de matière nécessaire pour parcourir 250 km est donc

$$n = \frac{m}{M} = 750 \text{ mol}$$

Or, gaz parfait donc

$$V = \frac{nRT}{P} \Leftrightarrow V = 1,8 \times 10^4 \text{ L}$$



- 7) Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Réponse

Le gros avantage de la pile à combustible est qu'elle ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. L'inconvénient majeur de la pile envisagée ici est bien sûr la production et le stockage du dihydrogène, qui est un gaz très explosif.


Remarque

Le stockage du dihydrogène pour les piles à combustible est un domaine de recherche très actif. Il est a priori produit par électrolyse de l'eau (i.e. l'inverse de la réaction ayant lieu dans la pile), l'énergie nécessaire à l'électrolyse pouvant venir d'une source d'énergie propre. Il est ensuite stocké selon différentes modalités : bouteille de gaz ou de liquide, stockage dans des hydrures métalliques solides, etc. Voir la page Wikipédia « Pile à combustible » pour plus d'informations.



Sujet 6 – corrigé

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80% du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

◇ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$.

◇ Masse molaire du lithium : $M_{\text{Li}} = 5,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

◇ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{LiMnO}_{2(\text{s})}) = 0,65 \text{ V}$.

- 1) Indiquer la position du lithium dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

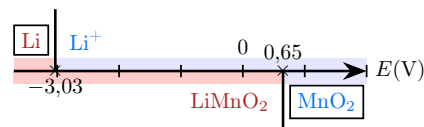
Réponse

Le lithium est situé deuxième ligne, première colonne, sous l'hydrogène. C'est le premier métal alcalin. Comme tous les alcalins, c'est un **très fort réducteur**, qui réagit violemment avec l'eau (de manière explosive).

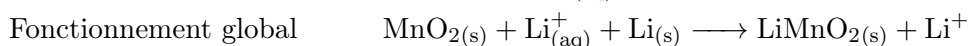
- 2) Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

Réponse

En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces de domaines disjoints. On trace le diagramme de prédominance :



D'où les demi-équations :



Remarque

L'ion lithium joue un rôle analogue à celui des ions H^+ en solution aqueuse.

- 3) La pile contient-elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

Réponse

Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct pour force le transfert d'électrons par l'extérieur du système (et donc être exploitables), il n'y a pas de pont salin nécessaire ici.

- 4) Déterminer la force électromotrice de la pile.

Réponse

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ} \quad \text{et} \quad E_{\text{MnO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ}$$

$$\Rightarrow e = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \Leftrightarrow e = E_2^\circ - E_1^\circ \Rightarrow e = 3,68 \text{ V}$$

- 5) Déterminer la capacité C de la pile en A·h pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Réponse

À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée, la quantité de matière n d'électrons ayant transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. D'où la charge totale :

$$\boxed{C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \mathcal{N}_A e} \Rightarrow \underline{C = 3,2 \times 10^4 \text{ C} = 9,0 \text{ A}\cdot\text{h}}$$

