

Sujet 1

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.

Sujet 2

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 24.1

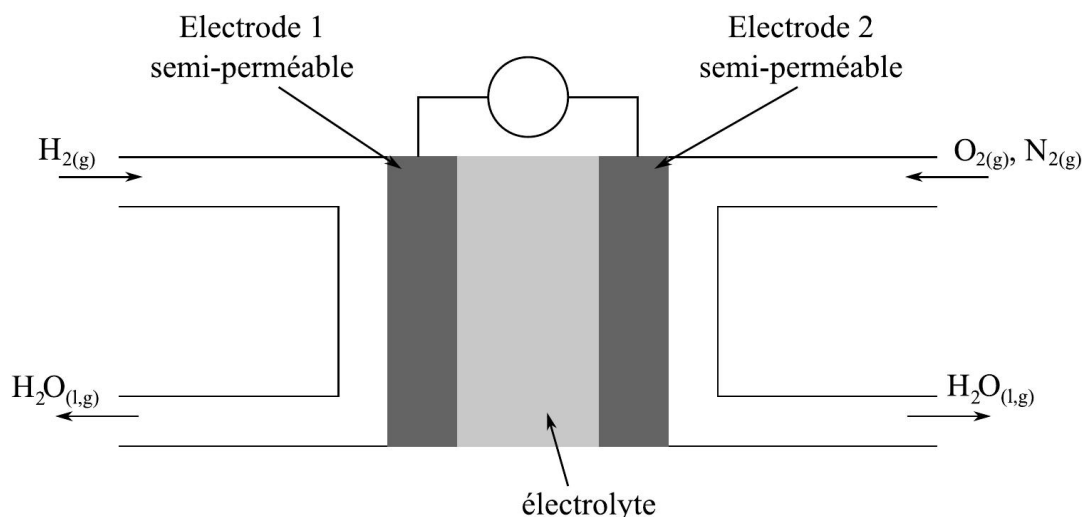


FIGURE 24.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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.
- 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.
- 3) Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- 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 ?
- 5) En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

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.
- 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 ?

Sujet 3**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.
- 2) Déterminer le pH d'une solution de H_2S de concentration $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 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 :

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

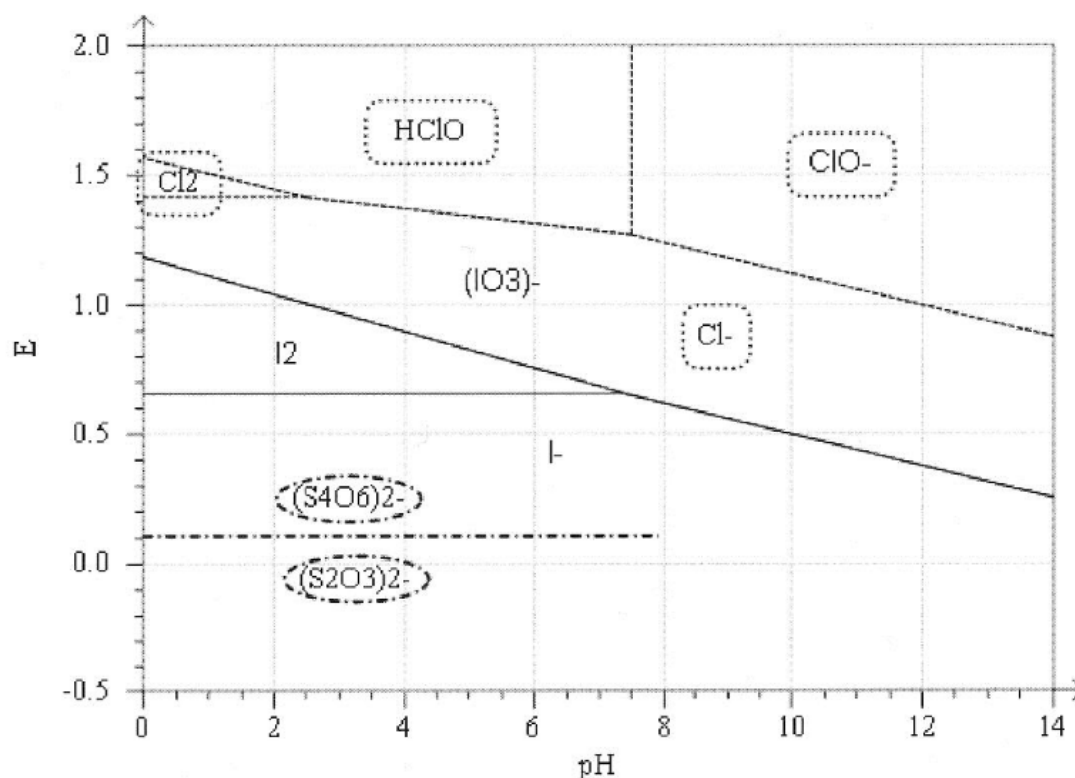
On fait varier le pH par ajout d'acide ou de base forte. On supposera le volume V de la solution constante. Exprimer $\log[\text{S}^{2-}]$ en fonction du pH.

- 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.

Sujet 4

I Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^- . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial. Pour cela, on s'appuie sur les diagrammes potentiel-pH superposés suivants :



Propriétés de certaines espèces : le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue. Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole expérimental :

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+, I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration connue C_1 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par la décoloration de la solution.

- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?
- 2) Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?
- 3) Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

- 4) Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.
- 5) Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init} , V_{eq} et C_1 .

Sujet 5

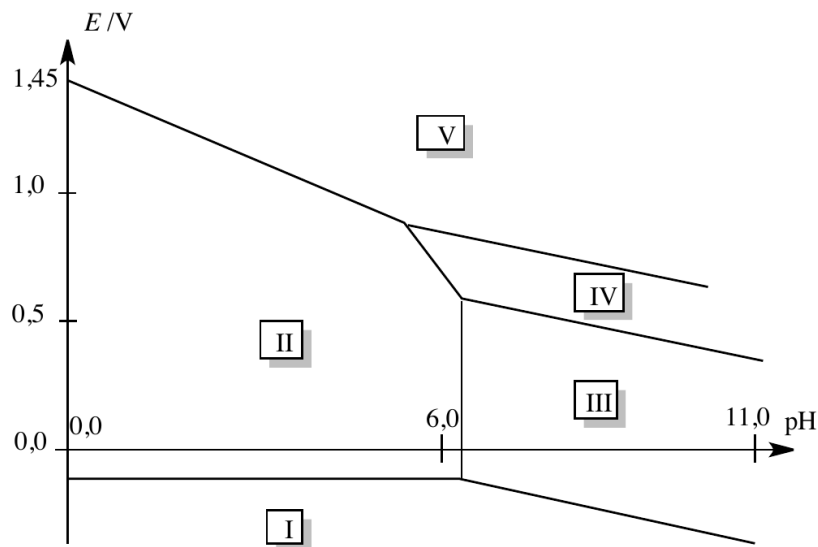
I Diagramme potentiel-pH du plomb

Données à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 :

couple	E° / V
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	0,00

On donne le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, la concentration de tracé étant de $c_{\text{tra}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

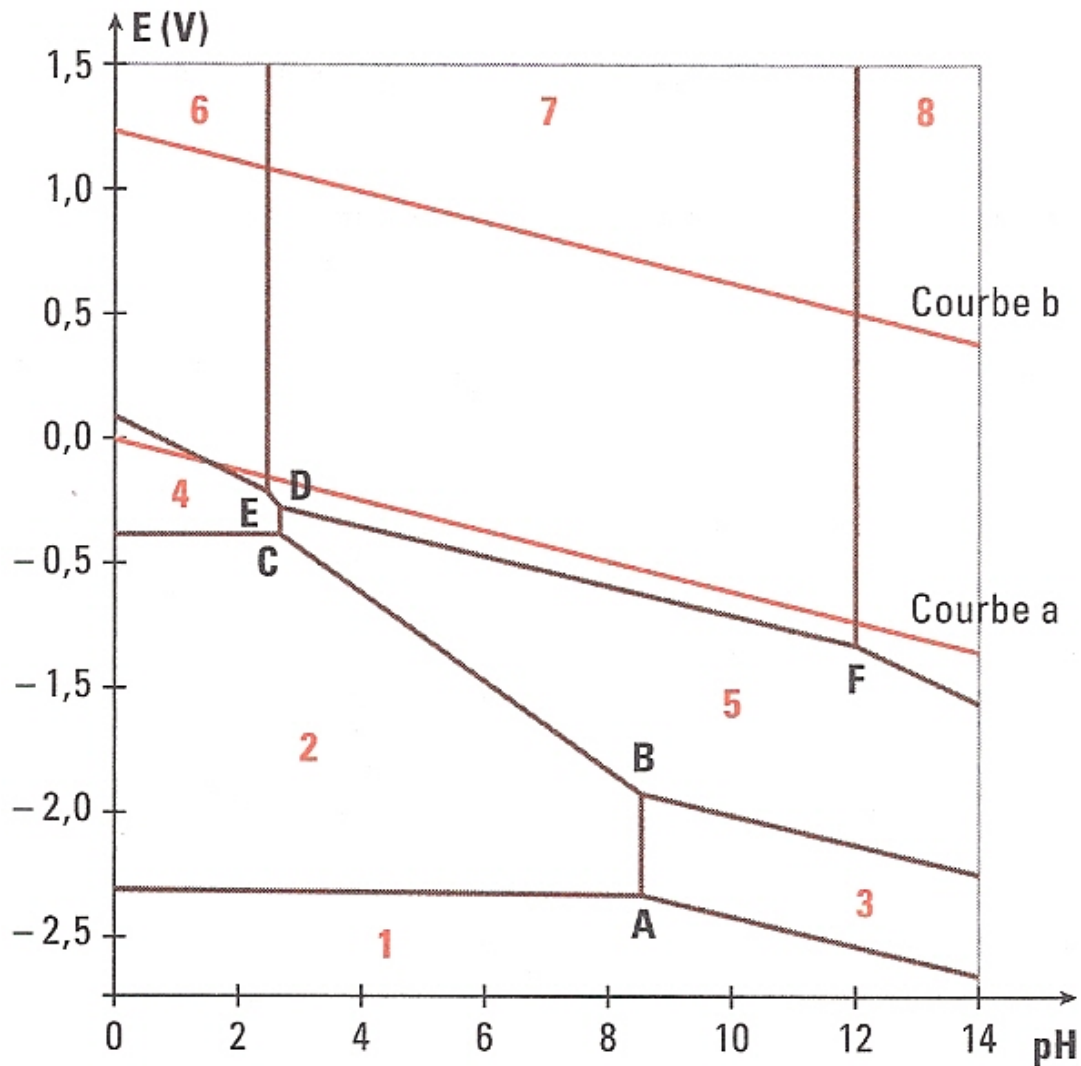


- 1) Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.
- 2) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO_2 et Pb^{2+} .
- 3) Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1,0 \text{ bar}$.
- 4) Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.
- 5) Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

Sujet 6

I Diagramme E-pH du titane

Le diagramme simplifié E-pH du titane a été tracé pour une concentration en titane dissous égale à c en mol/L. On ne tient compte que des espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} et HTiO_3^- ainsi que des solides suivants : Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Les courbes a et b correspondent aux couples de l'eau. La concentration c de titane dissout par litre en l'absence de métal vaut : $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.



- 1) Montrer, en écrivant les transferts de protons, que $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est une espèce amphotère.
- 2) Attribuer l'espèce chimique qui convient à chacun des domaines de ce diagramme.

On considère la précipitation de $\text{Ti}(\text{OH})_2$.

- 3) Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions Ti^{2+} .
- 4) Comment nomme-t-on la réaction inverse ?
- 5) Définir la constante de solubilité K_s du composé.
- 6) Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de K_s .

- 7) Dédurre des valeurs du diagramme la valeur de K_s .
- 8) Le titane est-il un métal stable dans l'eau ? Justifier brièvement la réponse