

## Sujet 1

### 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.

#### 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.

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

- 3) Les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et sulfure  $\text{S}^{2-}$  peuvent-ils coexister en solution ? Justifier.
- 4) Il se produit donc une réaction acide-base : laquelle ?
- 5) Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction. Conclure.
- 6) Calculer la concentration molaire des espèces  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{HS}^-$  à l'équilibre.
- 7) Quel est le pH final de la solution ?
- 8) Calculer la concentration molaire des espèces  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{S}^{2-}$ .



## Sujet 2

### 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  $\text{MgCl}_2$ , sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  en struvite.

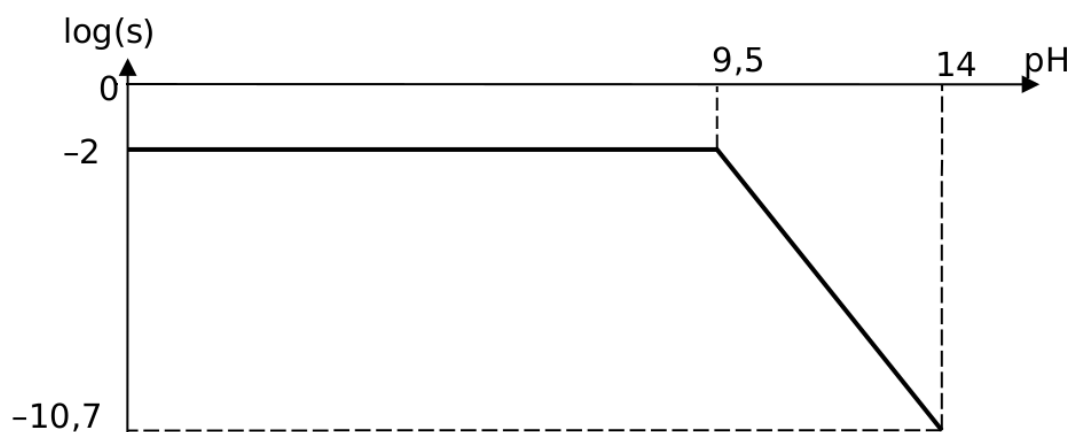
**Données :** (à 25 °C)

- ◇ 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  $\text{Mg}^{2+}$  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  $5 \text{ m}^3$  d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.



**Sujet 3****I Lecture de diagramme pS**

On considère une solution contenant des ions  $\text{Mg}^{2+}$  de concentration  $10^{-2}\text{mol/L}$ , 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  $\text{Mg}^{2+}$  dissous et on trace  $\log(s)$  en fonction du pH :



- 1) Quelle est la réaction de précipitation étudiée ?
- 2) Comment varie la solubilité  $s$  sur l'axe vertical ?
- 3) Interpréter les deux parties de la courbe et en déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.
- 4) Citer deux facteurs influençant la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou de n'importe quel solide.



**Sujet 4****I Précipitation du sulfure de zinc**

Le sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  précipite en présence d'ion sulfure pour former du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  de  $pK_s = 22$ . On ajoute des ions  $\text{Zn}^{2+}$  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 5

## 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 ??

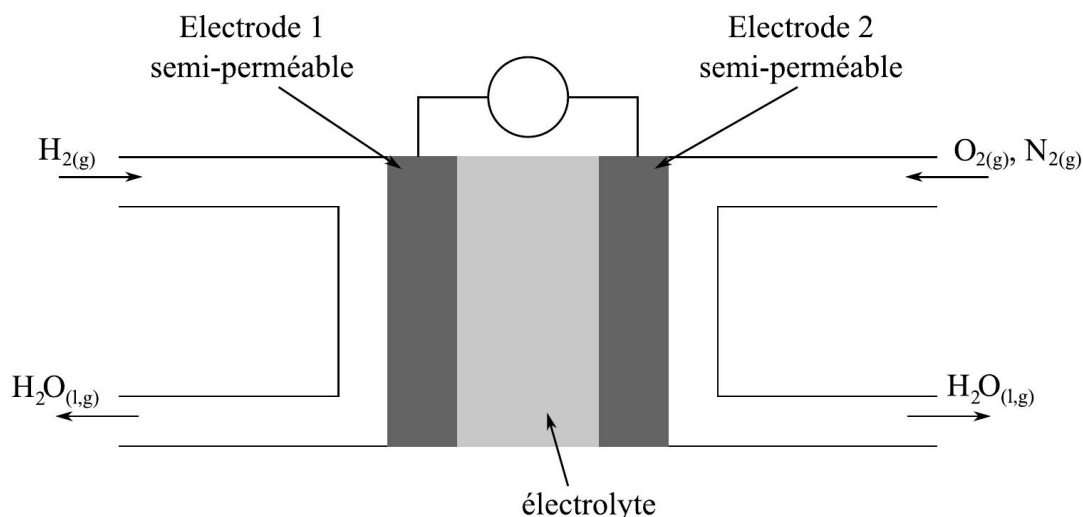


FIGURE 23.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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.
- 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 6

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  $\text{MnO}_2$ , la deuxième en lithium  $\text{Li}$ . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .



- ◇ Numéro atomique du lithium :  $Z = 3$ .
- ◇ Masse molaire du lithium :  $M_{\text{Li}} = 5,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- ◇ Potentiels standard :  $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}) = -3,03 \text{ V}$  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 ?
- 2) Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
- 3) La pile contient-elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
- 4) Déterminer la force électromotrice de la pile.
- 5) Déterminer la capacité  $C$  de la pile en A·h pour une masse initiale de 2 g de lithium.