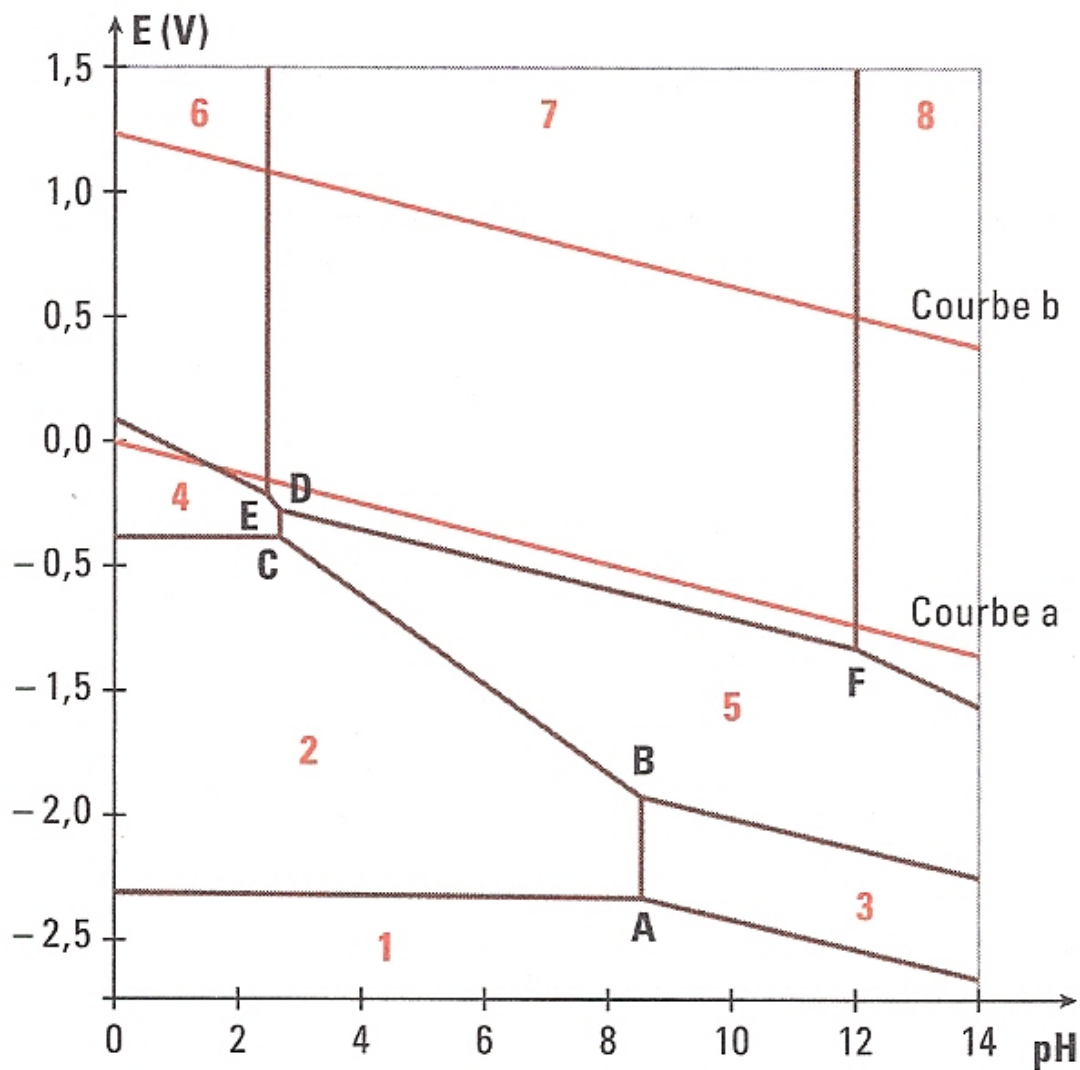


Sujet 1

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 : $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.



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

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

- Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions Ti^{2+} .
- Comment nomme-t-on la réaction inverse ?
- Définir la constante de solubilité K_s du composé.
- Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de K_s .
- Déduire des valeurs du diagramme la valeur de K_s .
- Le titane est-il un métal stable dans l'eau ? Justifier brièvement la réponse.

Sujet 2

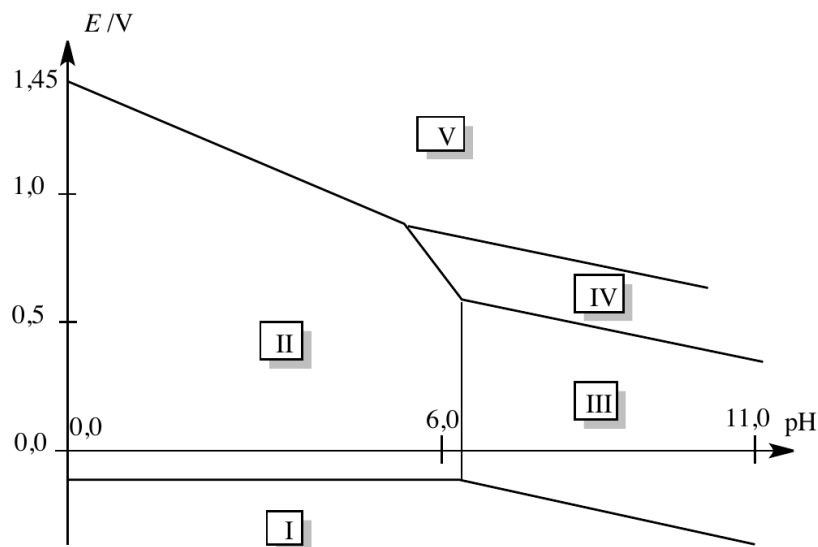
I Diagramme potentiel-pH du plomb

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 3

I Accumulateur lithium métal

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^+ .

Données.

- Numéro atomique du lithium : $Z = 3$
 - Masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - Potentiels standard : $E_1^0(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^0(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$.
1. Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position 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 Q de la pile en Ah pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Sujet 4

I Diagrammes de prédominance et réaction chimique

On considère deux couples rédox : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Données. $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$.

1. Écrire les potentiels de Nernst correspondant à chacun des couples en fonction du pH de la solution contenant ces ions. On rappelle que :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

2. Construire, sur le même diagramme, les diagrammes de prédominance de chacun des couples dans le cas où $\text{pH}=1$.
3. Écrire l'équation de la réaction entre les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} .
4. Les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} réagissent-ils quantitativement à $\text{pH}=1$? Pourquoi ?
5. Quelle est la valeur minimale du pH pour que la réaction entre les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} soit possible ?
6. Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard.
7. Déterminer sa valeur.

Sujet 5

I Autour des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂ par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone.

La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

Données.

- $2,3RT/\mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$ à 25 °C.
- Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 °C et pH = 0 :

$$E^0(\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO}_2 (\text{g})) = 0,83 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{NO}_2 (\text{g})/\text{NO}_2^- (\text{aq})) = 0,85 \text{ V}$$

- Conductivités limites molaires ioniques à 25 °C en S · cm² /mol :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,6 \quad ; \quad \lambda_{\text{Na}^+} = 50,10 \quad ; \quad \lambda_{\text{NO}_2^-} = 71,8 \quad ; \quad \lambda_{\text{HO}^-} = 199,1.$$

Nombre d'oxydation.

1. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO₃⁻, HNO₂ et NO.

Équilibre acido-basique. L'acide nitreux, HNO₂, et l'ion nitrite, NO₂⁻, forment un couple acido-basique de pK_a = 3,3.

2. Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau.
3. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
4. Donner le diagramme de prédominance de HNO₂ et NO₂⁻ en fonction du pH.

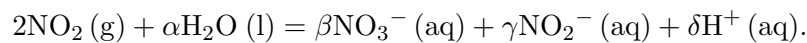
Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente.

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
6. Donner le lien entre la conductivité de la solution σ , les concentrations des ions présents en solution et leurs conductivités molaires ioniques.
7. Interpréter ces faits.

Équilibre de dismutation de NO_2 .

8. Écrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2(\text{g})$

En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, et en nitrites suivant la réaction



9. Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.
10. Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.
11. Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25°C .

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides. Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de $\text{pH} = 4$, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de dans l'eau.

12. Déterminer la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote.
13. En déduire la fraction molaire, x_{NO_2} du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.