

## Sujet 1

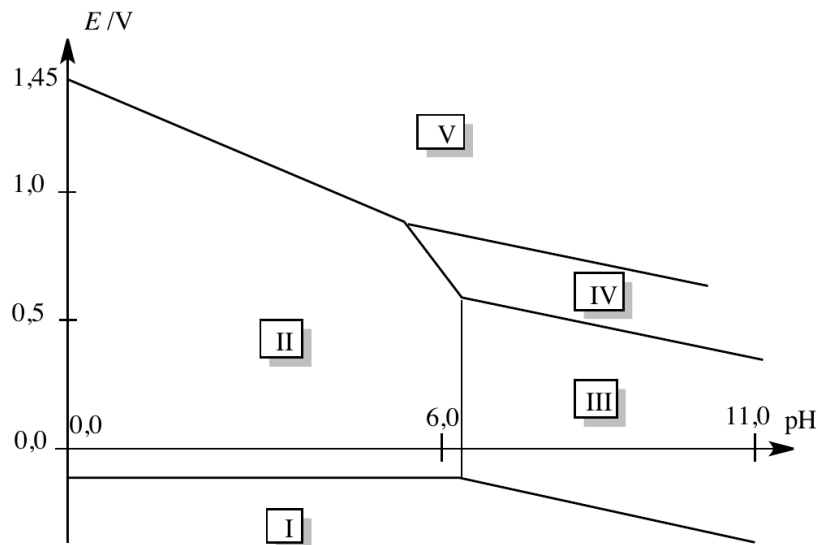
## I Diagramme potentiel-pH du plomb

Données à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 :

couple	$E^\circ / \text{V}$
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$	-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  $c_{\text{tra}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :



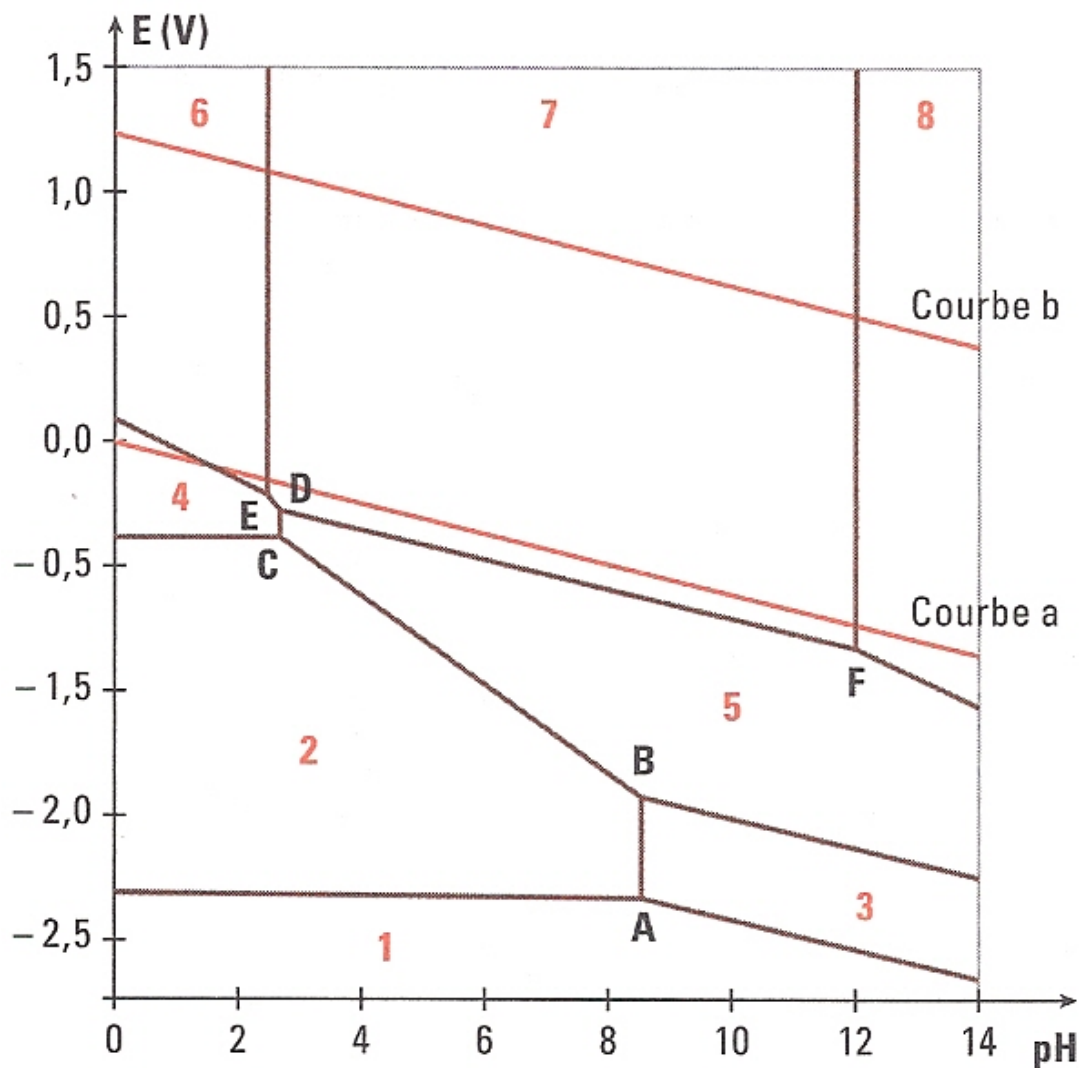
1. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes :  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Pb}(\text{s})$ ,  $\text{PbO}(\text{s})$ ,  $\text{PbO}_2(\text{s})$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ .
2. Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$  par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .
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 2

## 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 :  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  et  $\text{HTiO}_3^-$  ainsi que des solides suivants :  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  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  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ .

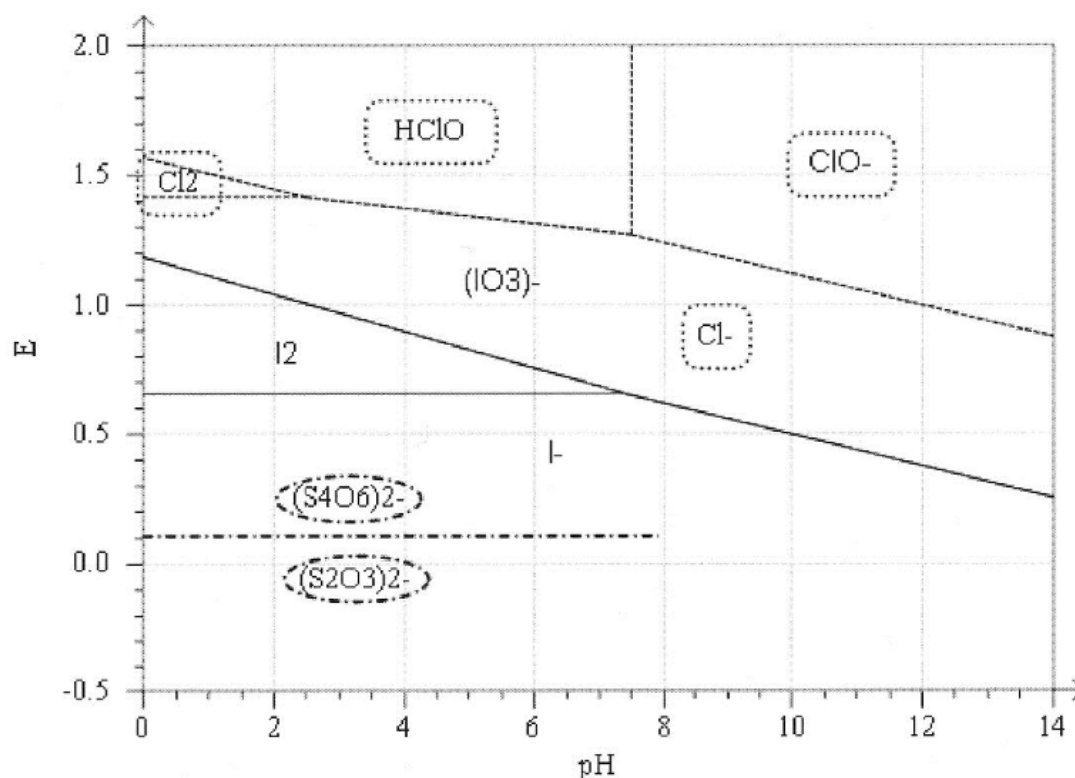
3. Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions  $\text{Ti}^{2+}$ .
4. Comment nomme-t-on la réaction inverse ?
5. Définir la constante de solubilité  $K_s$  du composé.
6. Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de  $K_s$ .
7. Dédire des valeurs du diagramme la valeur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



## Sujet 3

## I Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de  $\text{Cl}^-$  et de  $\text{ClO}^-$ . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration  $C_0$  en  $\text{ClO}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  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 ( $\text{K}^+, \text{I}^-$ ) 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 4

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

#### 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 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 NO<sub>2</sub> 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 · cm<sup>2</sup> /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 : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>2</sub> et NO.

**Équilibre acido-basique.** L'acide nitreux, HNO<sub>2</sub>, et l'ion nitrite, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, forment un couple acido-basique de pK<sub>a</sub> = 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 HNO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en fonction du pH.

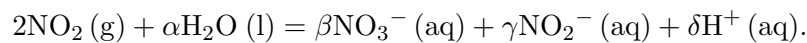
Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente.

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

**Équilibre de dismutation de  $\text{NO}_2$ .**

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,  $P_{\text{NO}_2}$  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  $25^\circ\text{C}$ .

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,  $P_{\text{NO}_2}$  en bar, du dioxyde d'azote.
13. En déduire la fraction molaire,  $x_{\text{NO}_2}$  du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.

## Sujet 6

## I Diagramme E-pH du soufre ; utilisation pour un dosage

On donne les potentiels standards  $E^\circ$  à 25 °C (à  $pH = 0$ ) :

- $O_2 / H_2O$  : 1,23 V
- $I_3^- / I^-$  : 0,54 V
- $IO_3^- / I_3^-$  : 1,17 V
- $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  : 0,09 V

De plus, on prendra  $RT \ln(10)/F \approx 0,06$  V à 25 °C

A Diagrammes  $E - pH$  simplifié du soufre et de l'iode en solution aqueuse

Le diagramme  $E - pH$  du soufre est fourni en annexe. On a pris en compte les espèces suivantes  $S(s)$ ,  $HSO_4^-(aq)$ ,  $SO_4^{2-}(aq)$ ,  $H_2S(aq)$ ,  $HS^-(aq)$  et  $S^{2-}(aq)$ . Chaque frontière a été tracée en posant que la concentration de chaque espèce dissoute y est égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. Identifier, sur le graphe en annexe, chacune des espèces représentées par les lettres  $A$ ,  $B$ , ...  $F$ . On justifiera les attributions.
2. Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces  $D$  et  $F$ .
3. On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée, puis on introduit de la soude concentrée jusqu'à ce que le soufre disparaisse. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
4. On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de  $H_2S$ . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

On remarque de plus que le diagramme  $E - pH$  de l'iode est tracé et superposé à celui du soufre. Il n'y a donc aucun tracé à effectuer ici.

## B Titrage des ions sulfure

On cherche à déterminer la concentration des ions sulfure dans une solution de sodium  $Na_2S$ . On lit le mode opératoire suivant :

- **étape 1** Dans 20,0 mL d'une solution de diiode à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium (soude) à  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La coloration initiale jaunâtre disparaît.
  - **étape 2** on introduit 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium  $Na_2S$  à titrer (de concentration approximative  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). On chauffe légèrement pendant 10 min, tout en agitant.
  - **étape 3** après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué et la solution se colorise (jaune brun)
  - **étape 4** on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium  $2Na^+, S_2O_3^{2-}$  à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence, lorsque la couleur jaunâtre disparaît à nouveau, est de 22,4 mL.
5. Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes  $E - pH$  et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équation-bilans.

6. En déduire la concentration de la solution d'ions sulfure.

