

– DS (8) de physique-chimie –

Chimie des solutions & Thermodynamique

Le samedi 29 mai 2021 - Durée 3h

Prologomènes : vous êtes invités à porter une attention particulière à la rédaction !

- Les fautes de français et les copies mal présentées seront pénalisées.
 - N'utilisez que des **copies doubles** que vous devrez **numéroter en indiquant le total** (par exemple 1/3, 2/3, 3/3).
 - Une **marge** doit être laissée pour la correction sur la partie **gauche** de votre copie.
 - Les réponses non justifiées et les applications numériques ne comportant pas d'unité **seront ignorées**.
 - Vous prendrez soin de bien **numéroter les questions** et **d'encadrer vos réponses**.
-

I Acidité des eaux de pluie (D'après Centrale-Supélec MP 2014)

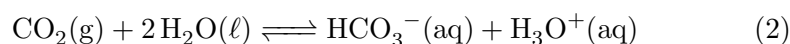
Le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5. Cette acidité est due aux constituants et polluants de l'atmosphère. Une « sur-acidité » des eaux de pluie peut avoir des conséquences dramatiques :

- en décembre 1952 le smog londonien (brouillard très acide dû à des concentrations anormalement élevées de dioxyde de soufre) provoqua une surmortalité de plus de 4000 personnes ;
- dans les lacs de montagne l'acidification des eaux peut solubiliser les sels d'aluminium toxiques pour la faune aquatique ;
- l'acidité des pluies peut endommager certains monuments, en solubilisant notamment le carbonate de calcium.

Ce problème propose de justifier cette acidité. Dans toute cette partie l'autoprotolyse de l'eau sera négligée. On notera de façon indifférente $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ou $\text{CO}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ ou $\text{SO}_2(\text{aq})$.

I. A Acidité due au dioxyde de carbone gazeux

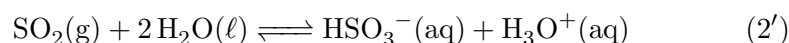
Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau (équilibre (3) dans le tableau de données en fin d'énoncé) puis le dioxyde de carbone aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions hydronium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de carbone gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique (2) :



1. Exprimer la constante K_2 de l'équilibre (2) en fonction de K_3 et K_{a1} puis calculer sa valeur à 25 °C.
2. La pression partielle moyenne en CO_2 au sommet du Mauna Loa à Hawaii est actuellement de 39,5 Pa. En déduire, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone est responsable de l'acidité, le pH de l'eau de pluie se formant au sommet du Mauna Loa. Commenter.
3. En 2100 la pression partielle de CO_2 pourrait atteindre 50 Pa. Quelle variation de pH accompagnera cette évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère ? Commenter.

I. B Acidité due au dioxyde de soufre gazeux

De la même façon, le dioxyde de soufre gazeux se solubilise dans l'eau (équilibre (3')) des données) puis le dioxyde de soufre aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions hydronium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de soufre gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation de réaction (2') :



4. Calculer la constante $K_{2'}$ de l'équilibre (2') à 25 °C. En atmosphère « normalement » polluée la pression partielle en SO_2 est de 2×10^{-9} bar. Calculer le pH de l'eau de pluie en supposant qu'il n'est dû qu'à la solubilisation du SO_2 . Commenter.

I. C Acidité due à la formation « d'acide sulfurique »

L'acidité des pluies acides est en fait en grande partie expliquée par l'oxydation dans l'eau des ions hydrogéné-sulfites HSO_3^- . Cette oxydation peut se faire notamment grâce à l'eau oxygénée H_2O_2 dont on considérera dans cette partie que la concentration vaut $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux de pluie. La figure ?? du document réponse, **à rendre avec la copie**, donne le diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre ($\text{SO}_2(\text{aq})$, les bases associées et l'ion sulfate SO_4^{2-}).

5. Attribuer à chaque espèce son domaine. On justifiera rapidement.
6. Établir l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ associée au couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$. La tracer sur le diagramme potentiel-pH partiel du soufre. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation se passant au sein des nuages (à pH entre 4 et 5,5).
7. Expliquer pourquoi le pH est alors plus faible que celui calculé à la question ?. Deux raisons sont attendues.

Données

- o À 25 °C, on prendra : $\frac{RT}{F} \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$, potentiel standard $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,77 \text{ V}$.

couple acido-basique	$\text{p}K_a$ à 25 °C
$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{p}K_{a1} = 6,4$
o $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{p}K_{a2} = 10,3$
$\text{SO}_2(\text{aq})/\text{HSO}_3^-(\text{aq})$	$\text{p}K_{a1'} = 1,9$
$\text{HSO}_3^-(\text{aq})/\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{p}K_{a2'} = 7,2$

- o (3) $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) \quad K_3 = 3,6 \times 10^{-2}$ à 25 °C
- (3') $\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{aq}) \quad K_{3'} = 1,62$ à 25 °C

II Minerai d'uranium

La France produit l'essentiel de son électricité – environ 75% – à partir de centrales électriques nucléaires. Ces centrales utilisent comme source d'énergie un « combustible » constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235, seul isotope fissile, afin d'atteindre une teneur de l'ordre de 4%. Avant utilisation dans une centrale, le minerai doit donc d'abord être traité afin de produire ce combustible.

Les notations et données numériques utiles sont fournies à la fin du problème.

II. A Propriétés de l'uranium

1. L'uranium est un élément qui possède plusieurs isotopes. Rappeler la définition d'un isotope. Citer deux isotopes d'un autre élément. Du point de vue purement chimique, y a-t-il une différence de comportement entre deux isotopes ? Pourquoi ?

Les deux principaux isotopes de l'uranium sont ${}^{235}_{92}\text{U}$ et ${}^{238}_{92}\text{U}$. Leurs masses molaires respectives valent $235,0439 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $238,0508 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Donner la composition du noyau de chacun des isotopes de l'uranium.
3. La masse molaire de l'uranium naturel est de $238,0289 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire la teneur en uranium 235 de l'uranium naturel.

II. B Du minerai au combustible

Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8 . Selon les gisements, la teneur initiale est de 1 à 2 kg d'uranium par tonne de minerai. Ce minerai est donc dans un premier temps traité sur place afin d'éviter d'énormes frais de transport. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre ($450 \mu\text{m}$ environ) avec addition d'eau.

4. Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?
5. En supposant que la pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.

La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium (Na^+ , ClO_3^-).

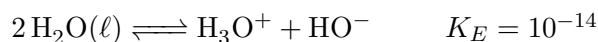
En présence d'eau, on travaillera avec les espèces $\text{U}(\text{s})$, U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$. Le diagramme potentiel-pH (pour $c_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour toutes les espèces dissoutes contenant l'élément U au niveau d'une frontière) est fourni sur le document réponse, **à rendre avec la copie**.

6. Attribuer chaque domaine A à F à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.
7. Établir les équations numériques des deux frontières verticales.
8. Déterminer les pentes des segments séparant B et F d'une part, A et F d'autre part.
9. En quoi le point entouré est-il particulier ? Écrire la réaction que subit B au delà de ce point.
10. Établir l'équation numérique de la frontière entre les espèces du couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium. On prendra comme convention que toutes les espèces dissoutes contenant l'élément Cl ont une concentration égale à $c_{\text{tracé}}$ à la frontière.

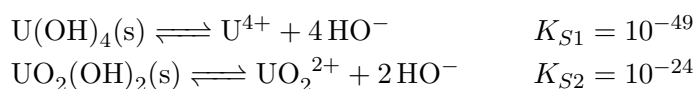
11. Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?
12. Écrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

Données

- charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- masse du proton : $m_p = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- masse du neutron : $m_n = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- préfacteur : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
- produit ionique de l'eau :



- constantes de solubilité :



- températures de fusion : magnésium : 923 K ; uranium : 1405 K
- potentiels standard d'oxydo-réduction E^0 à pH = 0 :

couple	$\text{U}^{3+}/\text{U}(\text{s})$	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$
E^0	-1,80 V	-0,63 V	0,00 V	1,23 V	1,45 V

III Transformations thermodynamiques (*D'après ENAC 2014*)

Cette épreuve est du type questionnaire à choix multiples (QCM). Choisir, **en le(s) démontrant**, le(s) résultat(s) exact(s)¹. Chaque question comporte au plus deux réponses exactes. Si aucune des propositions ne convient, indiquer « réponse (e) ».

Un nombre n de moles de dioxygène, supposé être un gaz parfait, initialement à la température T_0 et à la pression P_0 , subit les transformations suivantes :

- (i) Une transformation adiabatique réversible de l'état initial $A_0(T_0, P_0)$ à l'état $A_1(T_1, P_1)$ avec $P_1 = \eta P_0$ ($\eta > 1$) et T_1 la température de l'état A_1 :
- (ii) une transformation isobare, au contact d'un thermostat de température T_0 , qui l'amène de l'état A_1 à l'état final $A_f(T_0, P_1)$.

On note γ le rapport, supposé constant, des capacités thermiques à pression constante et volume constant. On note R la constante des gaz parfaits.

1. Déterminer, en fonction notamment du volume initial V_0 , le volumes V_1 et V_f occupés par le gaz dans les états A_1 et A_f respectivement. Choisir la ou les affirmation(s) exacte(s) :

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| (a) $V_1 = \eta^{-1/\gamma} V_0$ | (b) $V_1 = \eta^{1/\gamma} V_0$ |
| (c) $V_f = \eta V_0$ | (d) $V_f = V_0/\eta$ |

2. Exprimer T_1 en fonction, notamment, de T_0 . Choisir la ou les affirmation(s) exacte(s) :

- | | |
|--|-----------------------------------|
| (a) $T_1 = \eta^{1/\gamma} T_0$ | (b) $T_1 = \eta^{1-1/\gamma} T_0$ |
| (c) $T_1 = \eta^{(1-\gamma)/\gamma} T_0$ | (d) $T_1 = \eta^{-1/\gamma} T_0$ |

3. Comment varie l'énergie interne U entre l'état initial A_0 et l'état final A_f ? Choisir la ou les affirmation(s) exacte(s) :

- | | |
|--------------------|---|
| (a) $\Delta U < 0$ | (b) $\Delta U > 0$ |
| (c) $\Delta U = 0$ | (d) On ne peut <i>a priori</i> rien dire. |

4. Que valent le travail $W_{A_0A_1}$ et la chaleur $Q_{A_0A_1}$ reçus lors de la transformation A_0A_1 ? Choisir la ou les affirmation(s) exacte(s) :

- | | |
|---|---|
| (a) $W_{A_0A_1} = \frac{nRT_0}{\gamma-1} (\eta^{1-1/\gamma} - 1)$ | (b) $W_{A_0A_1} = \frac{nRT_0}{\gamma-1} (\eta^{\gamma-1} - 1)$ |
| (c) $Q_{A_0A_1} = W_{A_0A_1}$ | (d) $Q_{A_0A_1} = 0$ |

5. Que vaut le travail $W_{A_1A_f}$ reçu lors de la transformation A_1A_f ? Choisir la ou les affirmation(s) exacte(s) :

- | | |
|---|---|
| (a) $W_{A_1A_f} = -nRT_0 (\eta^{1-1/\gamma} - 1)$ | (b) $W_{A_1A_f} = -nRT_0 (1 - \eta^{1-1/\gamma})$ |
| (c) $W_{A_1A_f} = -nRT_0 (1 - \eta^{1-\gamma})$ | (d) $W_{A_1A_f} = -nRT_0 (1 - \eta^{1/\gamma-1})$ |

6. Exprimer la chaleur $Q_{A_1A_f}$ reçue par le gaz au cours de la transformation A_1A_f , puis celle, $Q_{A_0A_f}$, reçue lors de la succession de transformations (i) puis (ii) qui amène le gaz de l'état A_0 à l'état A_f . Choisir la ou les affirmation(s) exacte(s) :

- | | |
|--|--|
| (a) $Q_{A_1A_f} = nRT_0 \frac{\gamma}{\gamma-1} (\eta^{1-1/\gamma} - 1)$ | (b) $Q_{A_1A_f} = nRT_0 \frac{\gamma}{\gamma-1} (1 - \eta^{1-1/\gamma})$ |
| (c) $Q_{A_0A_f} = nRT_0 \frac{\gamma}{\gamma-1} (1 - \eta^{1-1/\gamma})$ | (d) $Q_{A_0A_f} = nRT_0 \frac{\gamma}{\gamma-1} (1 - \eta^{1/\gamma-1})$ |

1. Les résultats devant impérativement être démontrés, il n'y aura pas de points négatifs en cas de mauvaise réponse.

NOM :

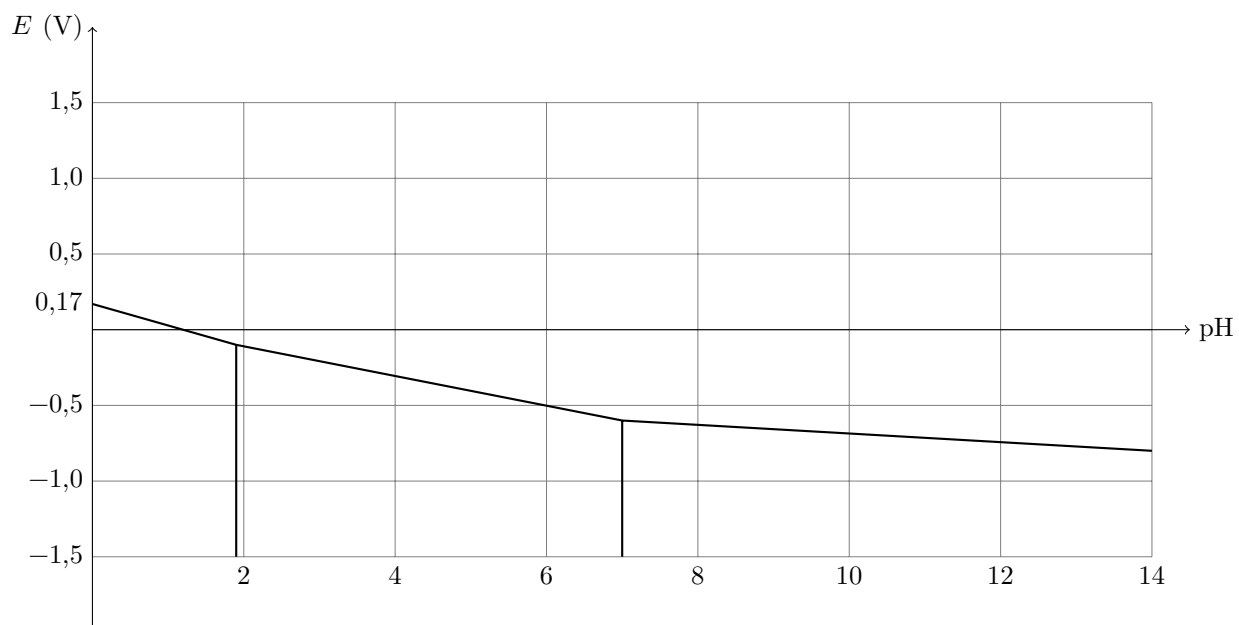


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre

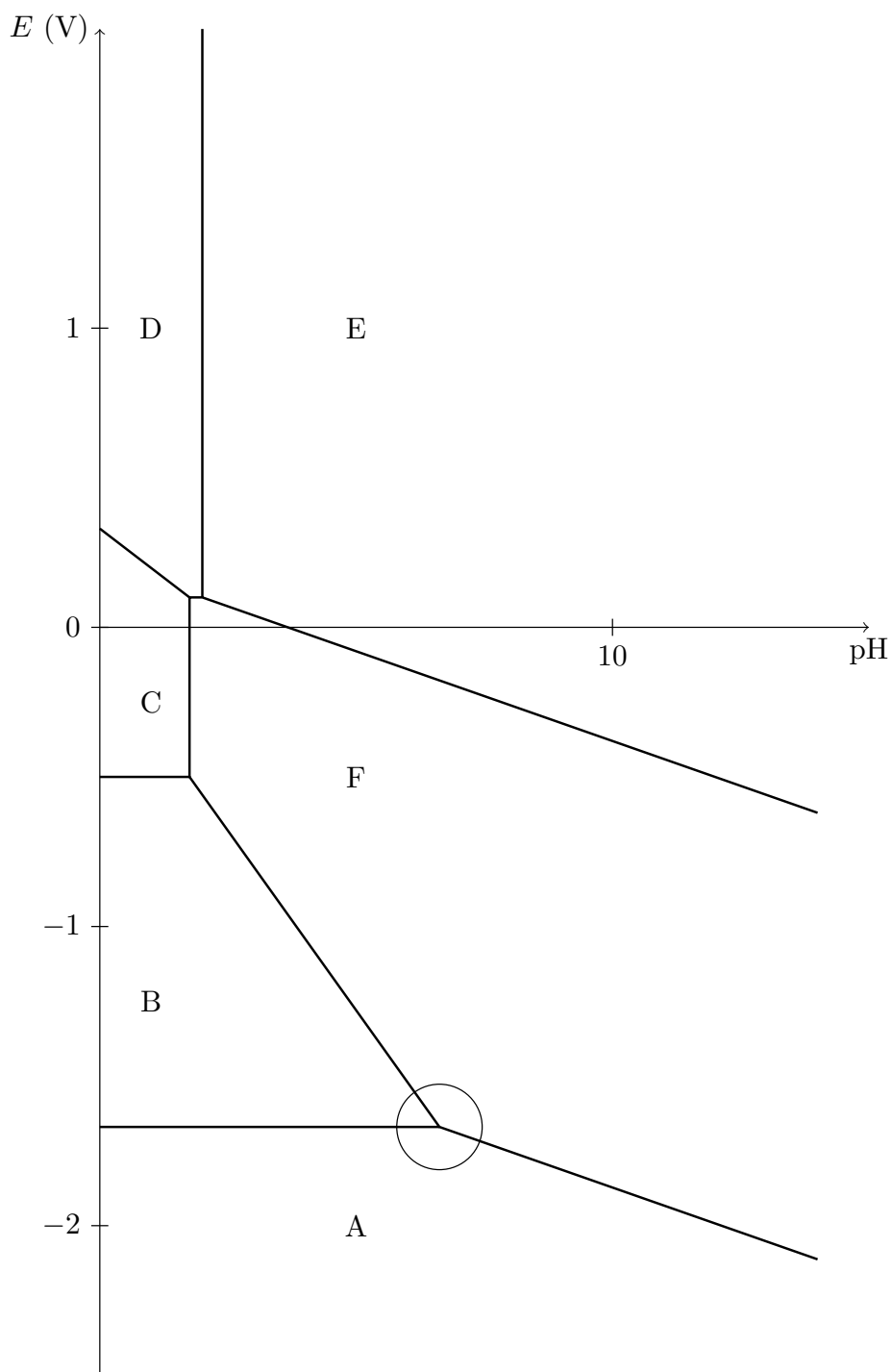


FIGURE 2 – Diagramme potentiel-pH de l'uranium pour $c_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$