

# – Correction du DS (8) de physique-chimie –

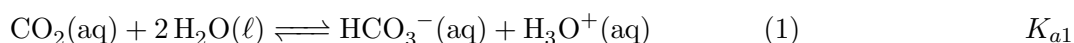
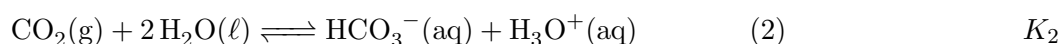
## Chimie des solutions & Thermodynamique

Le samedi 29 mai 2021 - Durée 3h

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

#### I. A Acidité due au dioxyde de carbone gazeux

1. L'énoncé introduit les équilibres suivants :



En remarquant que l'équilibre (2) correspond à la combinaison linéaire (2) = (1) + (3), on en déduit directement  $K_2 = K_{a1}K_3$ ; AN :  $K_2 = 1,4 \times 10^{-8}$  à 25 °C.

2. À l'équilibre,  $K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]P^0}{P_{\text{CO}_2}(c^0)^2}$ . Or le tableau d'avancement fournit<sup>1</sup>  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

d'où  $K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 P^0}{P_{\text{CO}_2}(c^0)^2}$ . Par définition,  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$  d'où  $\text{pH} = \frac{1}{2} \log\left(\frac{P^0}{K_2 P_{\text{CO}_2}}\right)$  avec

$P_0 = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; AN :  $\text{pH} = 5,6$ . On est donc en valeur haute de la fourchette donnée en introduction de l'énoncé : l'eau de pluie n'est pas très agressive du point de vue acido-basique du fait du  $\text{CO}_2$  en cet endroit.

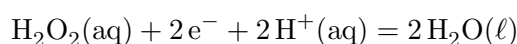
3. Une nouvelle application numérique donne le même résultat (5,57 au lieu de 5,62) : l'augmentation de concentration du  $\text{CO}_2$  atmosphérique ne fait pas varier sensiblement le pH obtenu ici (influence faible).

#### I. B Acidité due au dioxyde de soufre gazeux

4. Par un calcul semblable à celui mené en 1, on trouve  $K_{2'} = K_{a1'}K_{3'}$  d'où  $K_{2'} = 2,0 \times 10^{-2}$  à 25 °C. De même, par un calcul similaire à celui utilisé en 2, on trouve alors  $\text{pH} = 5,2$  légèrement plus acide que le précédent :  $\text{SO}_2$  est donc davantage responsable de l'acidité des eaux de pluie que  $\text{CO}_2$ .

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

5. Le soufre dans  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  est au degré d'oxydation +VI, plus élevé que celui des autres espèces (+IV). Il est donc dans le domaine supérieur du diagramme  $E$ -pH (forme plus oxydée à  $E$  plus élevé). Les trois autres espèces se répartissent de gauche à droite par basicité croissante du plus acide  $\text{SO}_2(\text{aq})$  au plus basique  $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ . On obtient donc le diagramme de la figure 1.
6. La demi-équation électronique en milieu acide associée à ce couple s'écrit :



1. Cette égalité pourrait également être obtenue en invoquant la conservation de la charge

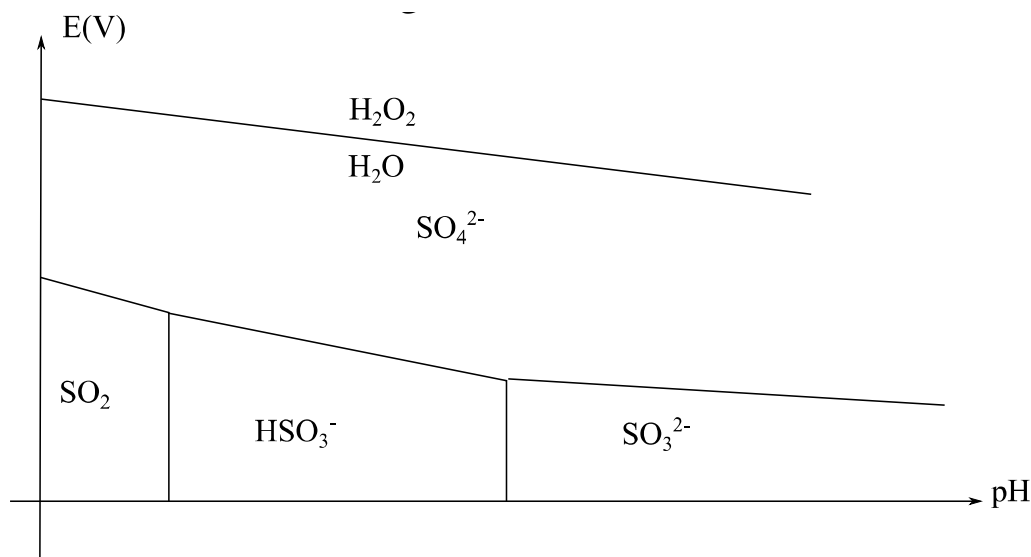


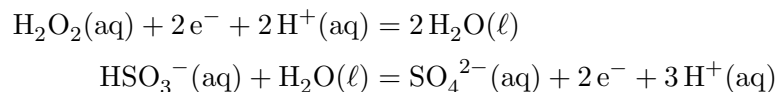
FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre et de l'eau oxygénée

d'où la relation de Nernst

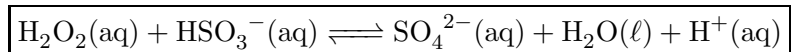
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]}{(c^0)^3} \right)$$

soit numériquement  $E = 1,50 - 0,06 \text{ pH}$  (en V) qu'on reporte sur le diagramme de la figure 1.

En l'absence de domaine de prédominance commun entre  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  et  $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ , ces deux espèces réagissent par une réaction quantitative obtenue par combinaison linéaire des deux demi-équations électroniques :



soit



7. Le pH observé est donc plus faible que ceux calculés jusqu'alors car  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$  agissent conjointement et non alternativement ce qui libère plus de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . De plus  $\text{SO}_2$  est plus virulent que prévu simplement en I. B car l'oxydation de  $\text{HSO}_3^-$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  libère aussi  $\text{H}^+$ .

## II Minerai d'uranium

### II. A Propriétés de l'uranium

- Deux isotopes d'un même élément ont un noyau dont les nombres de protons sont identiques mais un nombre de neutrons différents. Exemple : isotopes du carbone  $^{12}_6\text{C}$  et  $^{14}_6\text{C}$ . Les propriétés chimiques sont identiques car les isotopes ont même numéro atomique  $Z$  donc même nombre d'électrons ce qui caractérise leur réactivité.
- $^{235}_{92}\text{U}$  : 92 protons et  $235 - 92 = 143$  neutrons ;  $^{238}_{92}\text{U}$  : 92 protons et  $238 - 92 = 146$  neutrons.
- Soit  $x$  la teneur en uranium 235 et donc  $y = 1 - x$  celle en uranium 238. On a  $M({}_{92}\text{U}) = xM(^{235}_{92}\text{U}) + (1 - x)M(^{238}_{92}\text{U})$  d'où  $x = (M({}_{92}\text{U}) - M(^{238}_{92}\text{U})) / (M(^{235}_{92}\text{U}) - M(^{238}_{92}\text{U}))$ . Numériquement, on obtient  $x = 0,7283249\%$ .

### II. B Du minerai au combustible

- En considérant le degré d'oxydation (n.o.) de l'oxygène égal à  $-II$  et en utilisant le fait que la somme des degrés d'oxydation de tous les éléments est égal à la charge de l'espèce étudiée, on obtient :

Espèce	$\text{UO}_2$	$\text{UO}_3$
n.o. uranium	+IV	+VI

- $\text{U}_3\text{O}_8$  correspond au mélange  $(\text{UO}_2, 2\text{UO}_3)$ .
- Commençons par déterminer le degré d'oxydation de l'uranium dans les différentes espèces proposées :

Espèce	$\text{U(s)}$	$\text{U}^{3+}$	$\text{U}^{4+}$	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{U(OH)}_4(\text{s})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$
n.o. uranium	0	+III	+IV	+VI	+IV	+VI

Pour un couple rédox, la droite frontière sépare les domaines de prédominance (ou d'existence) de l'oxydant au-dessus et du réducteur en dessous. À pH fixé, les espèces se répartissent du nombre d'oxydation le plus faible vers le nombre d'oxydation le plus fort quand le potentiel  $E$  augmente. À  $E$  fixé, pour un nombre d'oxydation fixé, les hydroxydes apparaissent quand pH augmente. On en déduit la répartition des domaines suivante :

Espèce	$\text{U(s)}$	$\text{U}^{3+}$	$\text{U}^{4+}$	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{U(OH)}_4(\text{s})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$
Domaine	A	B	C	D	F	E

Pour les solides, ce sont des domaines d'existence ; pour les ions des domaines de prédominance.

- Frontière verticale entre C et F : début de précipitation de  $\text{U(OH)}_4(\text{s})$  :

$\text{U(OH)}_4(\text{s})$  précipite dès que  $[\text{U}^{4+}][\text{OH}^-]^4 = K_{S1}$  soit  $c_{\text{tracé}} \frac{K_E^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} = K_{S1}$ . En utilisant la relation

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ , on en déduit  $\text{pH} = \frac{1}{4} \log \left( \frac{K_{S1}}{c_{\text{tracé}} K_E^4} \right)$ . AN :  $\text{pH} = 1,75$ .

Frontière verticale entre D et E : début de précipitation de  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$  :

De même,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$  précipite dès que  $[\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{S2}$  soit  $c_{\text{tracé}} \frac{K_E^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_{S2}$ . On en

déduit  $\text{pH} = \frac{1}{2} \log \left( \frac{K_{S2}}{c_{\text{tracé}} K_E^2} \right)$ . AN :  $\text{pH} = 2,00$ .

8. Frontière oblique entre B et F : couple rédox  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})/\text{U}^{3+}$  :

Demi-équation électronique :  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Relation de Nernst :  $E = E^0 + 0,06 \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{3+}]} \right) = \text{cte} - 0,24 \text{ pH}$

On a donc un segment de pente égale à  $-0,24 \text{ V}$ .

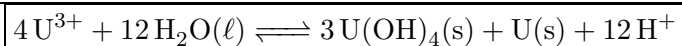
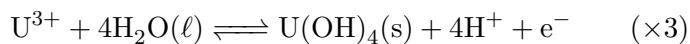
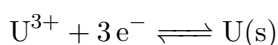
Frontière oblique entre A et F : couple rédox  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})/\text{U}(\text{s})$  :

Demi-équation électronique :  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Relation de Nernst :  $E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log[\text{H}^+]^4 = \text{cte} - 0,06 \text{ pH}$

On a donc un segment de pente égale à  $-0,06 \text{ V}$ .

9. Le point entouré correspond à la dismutation de  $\text{U}^{3+}$  en  $\text{U}(\text{s})$  et  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$ . À partir de ce point  $\text{U}^{3+}$  est instable : oxydant dans le couple  $(\text{U}^{3+}/\text{U}(\text{s}))$  et réducteur dans le couple  $(\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})/\text{U}^{3+})$ , il réagit sur lui-même selon l'équation de réaction obtenue par combinaison linéaire des demi-équations électroniques :

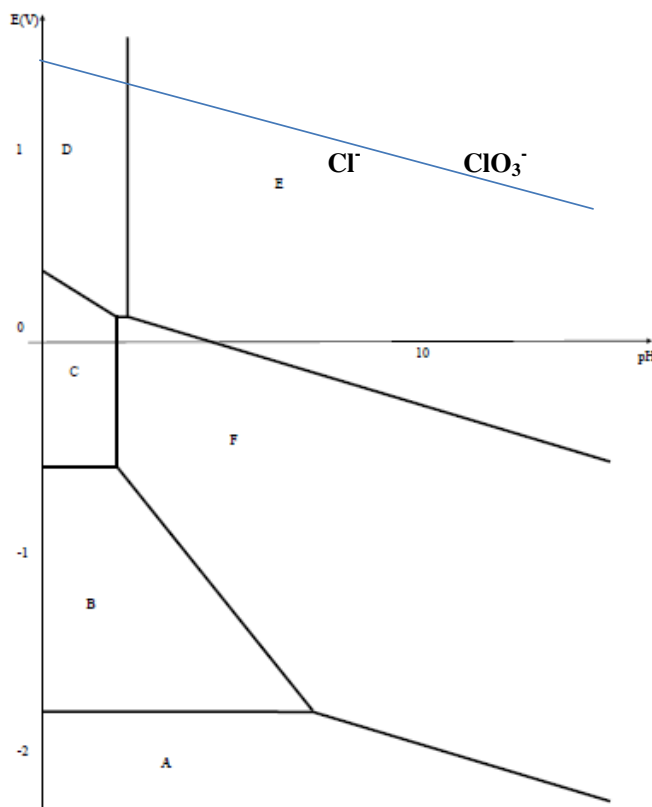


10. Frontière oblique : couple rédox  $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$  :

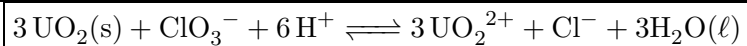
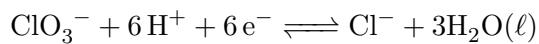
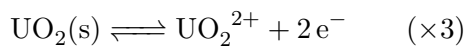
Demi-équation électronique :  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Relation de Nernst :  $E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} \right)$

En prenant comme convention  $[\text{ClO}_3^-] = [\text{Cl}^-] = c_{\text{tracé}}$  à la frontière :  $E = 1,45 - 0,06 \text{ pH}$  en V.



11. L'acide sulfurique est en excès, l'uranium est sous une forme stable à faible pH. Le chlorate de sodium étant également en excès, l'uranium est sous une forme présentant un domaine de stabilité commun avec cette espèce. On en déduit que  $\boxed{\text{l'uranium est sous la forme } \text{UO}_2^{2+}}$ .
12. Compte tenu de la question précédente, on trouve l'uranium sous la forme  $\text{UO}_2^{2+}$  après réaction. Le couple à considérer pour cet élément est donc  $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2(\text{s})$ . L'équation de réaction recherchée, obtenue par combinaison linéaire des demi-équations électroniques, s'écrit ainsi :



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

1. Réponses (a) et (d) : En supposant  $\gamma$  constant, l'application de la loi de Laplace  $PV^\gamma = \text{cte}$  donne immédiatement  $V_1 = V_0\eta^{-1/\gamma}$ . L'état A<sub>0</sub> et l'état final ont même température d'où  $P_0V_0 = P_1V_f$ , soit  $V_f = V_0/\eta$ .
2. Réponse (b) : Toujours par la loi de Laplace  $P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cte}$  on obtient  $T_1 = T_0\eta^{1-1/\gamma}$ .
3. Réponse (c) : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que la température et les états initial et final ayant même température on a nécessairement  $\Delta U = 0$ .
4. Réponses (a) et (d) : Pour une évolution adiabatique  $Q = 0$ . Pour une cette évolution adiabatique  $W = \Delta U = \frac{nR}{\gamma-1}(T_1 - T_0) = \frac{nRT_0}{\gamma-1}(\eta^{1-1/\gamma} - 1)$ .
5. Réponse (b) : Pour la transformation isobare  $W = -P_1(V_f - V_1) = -P_1V_0\left(\frac{1}{\eta} - \eta^{-1/\gamma}\right)$ . Or  $P_1V_0 = \eta P_0V_0 = \eta nRT_0$ . En reportant il vient donc  $W = -nRT_0(1 - \eta^{1-1/\gamma})$ .
6. Réponses (b) et (c) : Pour la transformation isobare on a  $\Delta H = Q$ , soit ici  $Q = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}(T_0 - T_1) = \frac{\gamma nRT_0}{\gamma-1}(1 - \eta^{1-1/\gamma})$ . Comme l'étape (i) est adiabatique, on trouve le même transfert thermique que précédemment lors de la succession de transformations (i) puis (ii).