

Révisions de Chimie

1 Diagramme E-pH (CCINP)

Le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore est tracé pour une concentration totale en élément chlore dans la solution aqueuse de $C_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces mises en jeu dans ce diagramme sont le dichlore Cl_2 en solution aqueuse, les ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- ainsi que l'acide hypochloreux HClO . Toutes les espèces sont en solution. La frontière entre espèces correspond à l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de part et d'autre de cette frontière.

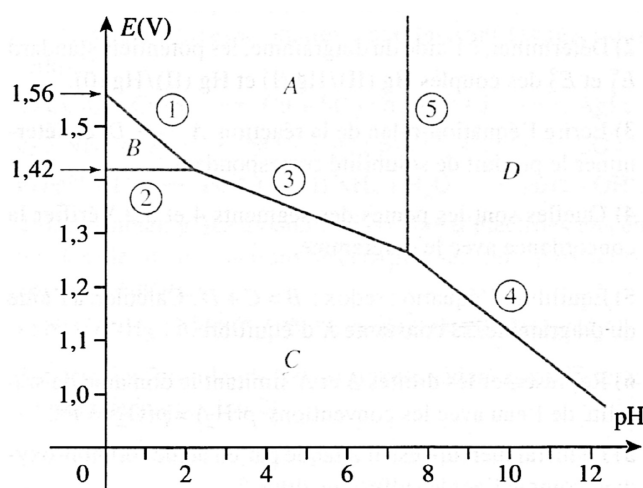


FIGURE 1 – Diagramme E-pH du chlore.

- 1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D.
- 2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E_1^0 et E_2^0 des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.
- 3) Déterminer grâce au diagramme le pK_a du couple HClO/ClO^- .
- 4) Quelles sont les pentes des segments 1, 3 et 4 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.
- 5) Écrire la réaction de Cl_2 en milieu tel que $2 < \text{pH} < 7,5$. Comment s'appelle cette réaction ? Calculer sa constante d'équilibre.

2 Structure cristalline de la zircon (Centrale 2025)

Données

— Paramètre de la maille : $a = 509 \text{ pm}$.

- Rayons des atomes ioniques : $R(\text{Zr}^{4+}) = R_+ = 84 \text{ pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = R_- = 140 \text{ pm}$.
- Masses molaires : $M(\text{Zr}) = 91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) On donne $Z = 40$ pour le zirconium Zr. Montrer qu'il n'appartient pas au bloc s ni au bloc p. L'ion Zr^{4+} déroge-t-il à la règle de l'octet ?
- 2) On considère la zircone, maille composée de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} . Les atomes sont considérés comme des sphères dures. Les cations sont en CFC et les anions dans les sites tétraédriques.
 - Représenter la maille, en déduire sa formule.
 - Déterminer la densité de la maille, sa compacité et les coordinences.
- 3) Déterminer le rayon maximal que peut avoir un anion situé dans un site tétraédrique d'une maille CFC composée de cations Zr^{4+} en fonction de R_+ (rayon d'un cation). Commenter.
- 4) Dopage : On substitue une fraction $x = 9\%$ des cations Zr^{4+} par des atomes d'yttrium Y. En sachant que l'yttrium est situé juste avant le Zr dans le tableau périodique, commenter.

3 Cinétique (CCINP)

On considère la réaction $A_{(g)} \longrightarrow \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ où A désigne SO_2Cl_2 . Celle-ci a lieu dans une enceinte où V et T sont maintenus constants. Les gaz sont supposés parfaits. On note P_A la pression partielle en A et P_0 la pression initiale. À $t = 0$, seul du A est introduit dans l'enceinte préalablement vidée.

TABLEAU 1 – Pression totale en fonction du temps

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (bar)	0.4079	0.4399	0.4678	0.4945	0.5198	0.5425

- 1) Montrer que $P_A = 2P_0 - P$.
- 2) On suppose que la cinétique est d'ordre 1.
 - a) Donner P en fonction de P_0 , k et t .
 - b) À l'aide des données, montrer que la cinétique est bien d'ordre 1.
 - c) Donner le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Quels sont les facteurs susceptibles de modifier celui-ci ?
- 3) On donne les temps de demi-réaction à deux températures différentes.
 - a) Rappeler la loi d'Arrhenius.
 - b) Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction à l'aide des données.

TABLEAU 2 – Temps de demi-réaction en fonction de la température

Température (K)	$t_{1/2}$ (min)
552.3	189.7
602.4	4.213

Étude thermodynamique de la synthèse du chlorure de sulfuryle

L'équation de la réaction s'écrit :

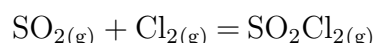


TABLEAU 3 – Données thermodynamiques

Composé	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	-296.8	0	-354.8
S^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	248.2	223.1	311.1
$T_{\text{ébullition}}$ (°C) à $P = 1$ bar	-10	-34	69

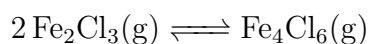
- 1) Déterminer l'enthalpie standard de réaction. Commenter.
- 2) Déterminer l'entropie standard de réaction. Commenter.
- 3) Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction à 375 K. Calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 4) Quel sera l'effet d'une baisse isobare de la température sur l'équilibre ?
- 5) Quel sera l'effet d'une baisse isotherme de la pression sur l'équilibre ?
- 6) On réalise la réaction à -10°C . Quelles raisons peuvent justifier ce choix ?

Dans une enceinte à $\theta_1 = 102^\circ\text{C}$, sous une pression constante égale à 3,00 bar, on introduit 0,10 mol de dichlore Cl_2 , 0,40 mol de dioxyde de soufre SO_2 et 0,15 mol de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 .

- 7) Dans quel sens évolue le système ?
- 8) Déterminer l'état final.

4 Dimérisation (Centrale 1 2025)

On considère la dimérisation de $\text{Fe}_2\text{Cl}_3(g)$:



La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{\text{tot}} = 2 \text{ bar}$. On note $x = \frac{n_{\text{dimérisé}}}{n_{\text{initial}}}$ le taux de conversion.

- On donne $x(750 \text{ K}) = 0.923$ et $x(650 \text{ K}) = 0.973$. Trouver K° aux deux températures.
- Déterminer $\Delta_r H^\circ$.
- Déterminer $\Delta_r S^\circ$.
- Comment optimiser la dimérisation ? Paramètres, gaz inerte ? Qu'entend-t-on usuellement par température et pression des processus industriels.

5 Accumulateur au plomb (CCINP)

L'accumulateur au plomb, plus couramment appelé batterie, est utilisé dans les automobiles comme source d'énergie électrique. Lorsque l'automobile a besoin d'électricité, l'accumulateur fonctionne comme une pile ordinaire. Puis il se recharge grâce à l'énergie cinétique de l'automobile.

On peut symboliser l'accumulateur au plomb par le schéma suivant :



L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide fort.

Données :

$$\begin{aligned} E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= -0,13 \text{ V} \\ E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) &= 1,45 \text{ V} \\ pK_s(\text{PbSO}_4) &= 7.8 \\ M(\text{Pb}) &= 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Donner l'équation de dissolution du sulfate de plomb.
- Donner le pH de la solution si $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Donner la définition de la solubilité.
- Comparer qualitativement puis quantitativement la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau puis dans l'acide sulfurique.
- Trouver l'anode et la cathode.
- Donner les équations des réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode. Écrire l'équation-bilan de la pile.
- Effectuer un schéma de la pile avec les différents transferts qui s'effectuent.
- Calculer la force électromotrice de la pile.

On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A · h.

- Combien faut-il associer d'éléments, en série, pour satisfaire le cahier des charges ?
- Déterminer la masse en plomb pur solide $\text{Pb}(s)$, que doit contenir la batterie.

6 Synthèse du manganèse (CCINP)

La préparation industrielle du manganèse Mn se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse MnSO_4 à une concentration $c_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée par du sulfate d'ammonium (inerte électro-chimiquement). La cathode est en manganèse pur et l'anode en graphite. Le pH de la solution est de 5.

- 1) Après avoir identifié les espèces présentes en solution, établir les demi-équations pouvant se produire aux deux électrodes.
- 2) Quelles sont les réactions souhaitées ici ? Que peut-on en conclure pour la branche cathodique de l'espèce eau ?

On étudie dans cette partie la production du manganèse.

- 3) Quelle est la tension minimale à appliquer au système pour mettre en œuvre l'électrolyse ?
- 4) Interpréter, grâce aux surpotentiels, la possibilité d'obtenir du manganèse à la cathode en considérant un surpotentiel cathodique à vide du manganèse $\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -1,3 \text{ V}$ et un surpotentiel anodique à vide sur le graphite $\eta_{a,0}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,6 \text{ V}$. Déterminer la tension à partir de laquelle l'électrolyse est visible.

Expérimentalement, pour une densité de courant de $j_s = 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, les surpotentiels anodique et cathodique sont respectivement de $0,9 \text{ V}$ et de $-0,2 \text{ V}$, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $1,25 \text{ V}$.

- 5) Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
- 6) L'électrolyse a lieu avec une intensité de $I = 35,0 \text{ kA}$. L'usine fonctionne 24 h sur 24 h.
 - a) Quelle est la masse de manganèse métallique m produite par jour ?
 - b) Déterminer, en $\text{kW} \cdot \text{h}$, l'énergie nécessaire pour déposer $1,0 \text{ kg}$ de manganèse.

Données :

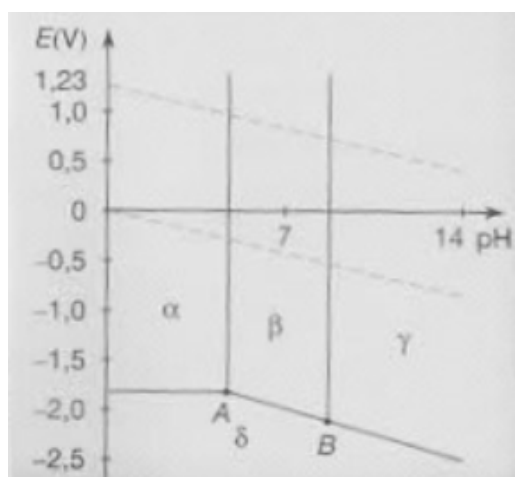
$$\begin{aligned} E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) &= 1,23 \text{ V} \\ E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) &= -1,17 \text{ V} \\ M(\text{Mn}) &= 55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ P_{\text{O}_2} &= 1 \text{ bar} \end{aligned}$$

7 Étude de l'aluminium

1) Diagramme E-pH de l'aluminium

On donne le diagramme E-pH de l'aluminium. On a considéré les espèces $\text{Al}(s)$, $\text{Al}^{3+}(aq)$, $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. On a pris une concentration $c_f = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes à la frontière.

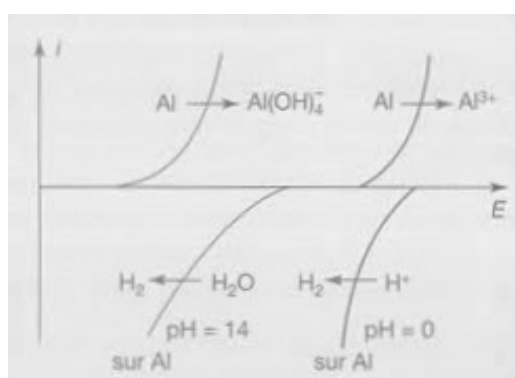
- a) Attribuer les divers domaines $\alpha, \beta, \delta, \gamma$. Retrouver la pente AB et le potentiel standard du couple $\text{Al}^{3+}(aq)/\text{Al}(s)$.



- b) On a superposé au diagramme précédent le diagramme E-pH de l'eau. Quel est, du point de vue thermodynamique, l'action d'une eau aérée sur l'aluminium en milieu acide? D'une eau désaérée dans les mêmes conditions?
- c) L'aluminium est un métal dit « très peu noble ». Pourquoi? Indiquer les domaines de corrosion, passivité et immunité.
- d) On observe que l'aluminium perd son éclat métallique à l'air ambiant et qu'il n'est plus attaqué par l'eau. En revanche, l'aluminium en poudre est lui très réactif vis-à-vis de l'eau et de l'air. Pourquoi?

2) Courbes $i=f(E)$ de l'aluminium

On donne la position relative des courbes intensité-potentiel de divers couples. L'échelle en intensité est respectée.



Interpréter les expériences :

- a) Expérience 1 : quand on trempe une plaque d'aluminium non décapée dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration égale à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l'attaque de celle-ci est infiniment lente.

- b) Expérience 2 : on décape la plaque d'aluminium en la frottant à l'aide d'un papier de verre, puis on plonge de nouveau la plaque dans la solution d'acide chlorhydrique précédente. On observe une attaque assez lente.
- c) Expérience 3 : on trempe une plaque d'aluminium dans une solution de soude concentrée ($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et on observe un abondant dégagement gazeux.
- d) Expérience 4 : on dispose d'un alliage aluminium-nickel. On attaque ce solide par de la soude concentrée. Que se passe-t-il sachant que le nickel ne peut pas être oxydé? Qu'obtient-on à la fin ?