

Préparation aux oraux MP

TD3' – E-pH & Thermo des réactions redox & Architecture de la matière

1 CCS2 : Autour du Mercure

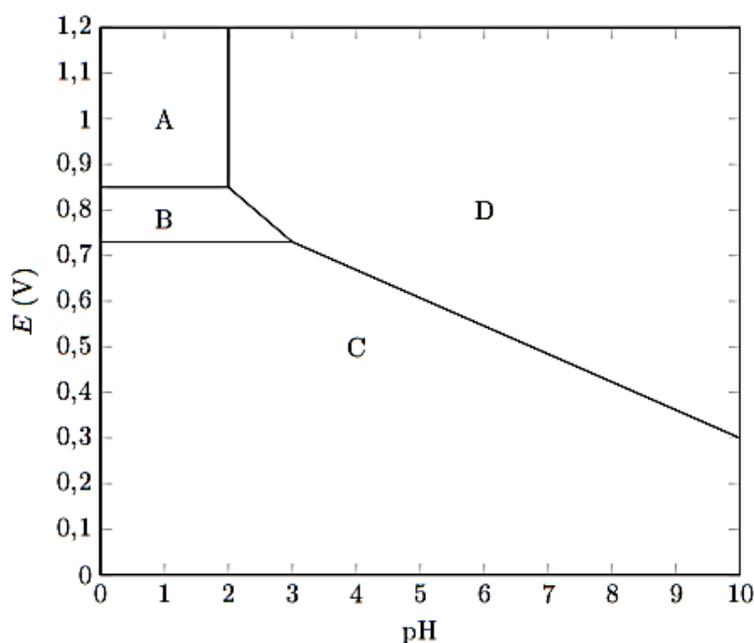
Le mercure est un élément chimique de symbole Hg et de numéro atomique 80. C'est un métal argenté brillant, le seul se présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression, conditions dans lesquelles il se vaporise toutefois assez aisément.

Le mercure est un puissant neurotoxique, mais en dépit de sa haute toxicité, ses utilisations sont très nombreuses :

- applications médicales,
- amalgame de l'or,
- lampes à vapeurs de mercure,
- etc.

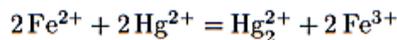


Le diagramme potentiel-pH du mercure est tracé ci-dessous pour une concentration totale en mercure en solution de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les frontières entre espèces en solution correspondent à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces prises en compte sont $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$.



1. Identifier les espèces de chaque domaine.
2. Déterminer les potentiels standard des couples $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$.
3. Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction entre les espèces A et D.
4. Quelle est la pente de la droite séparant les domaines B et D ?

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} selon la réaction



dont la loi de vitesse est de la forme $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q$.

On suit la réaction par une méthode appropriée avec différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$. On relève $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$ et on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées).

Expérience n°1 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}$

t (u.a.)	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,5	0,33	0,25	0

Expérience n°2 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}$

t (u.a.)	0	1	2	4	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,37	0,14	0,018	0

5. Quelle méthode de suivi de la réaction pourriez-vous proposer ?
6. Déterminer les ordres partiels p et q . Vous pouvez utiliser et modifier le script Python mis à votre disposition.
7. En utilisant la donnée ci-dessous, déterminer la constante de vitesse.

Donnée :

`D=npumpy.polyfit(x,y,1)` permet de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite (polynôme de degré 1) passant au plus près des points de coordonnées (x,y). `D[0]` donne la pente et `D[1]` donne l'ordonnée à l'origine.

Script Python pour ex 5 :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
from math import *
```

```
# 1ère expérience
t=[0,1,2,3]
R1=np.array([1,0.5,0.33,0.25])
```

```
plt.figure(1)
plt.plot(t,R1,'b')
plt.show()
```

```
# 2ème expérience
t=[0,1,2,4]
R2=np.array([1,0.37,0.14,0.018])
```

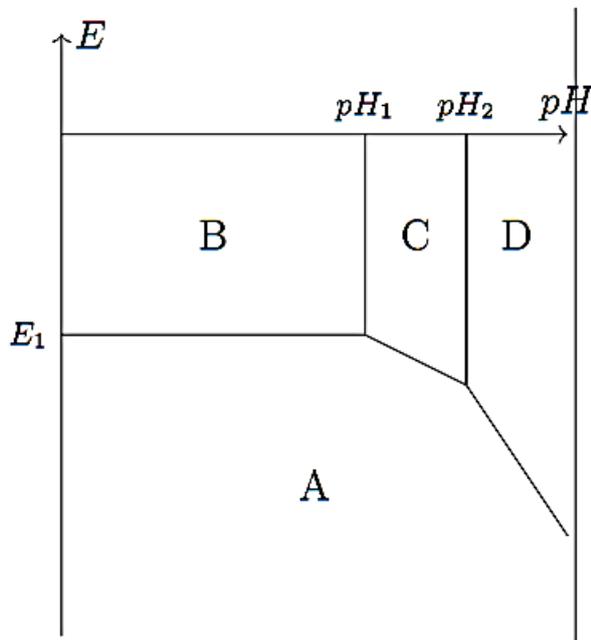
```
plt.figure(2)
plt.plot(t,R2,'r')
plt.show()
```

2 Exercice « académique » CCINP : Diagramme E-pH du Zinc – Application à la corrosion

On donne le diagramme $E - pH$ pour les espèces zinguées : Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. Ce dernier respecte les conventions de tracé suivantes, pour une concentration de tracé $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$:

- à la frontière entre 2 espèces dissoutes, leur concentration est identique et leur somme vaut c_0 .

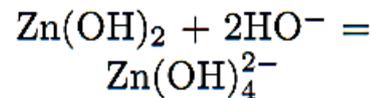
- à la frontière entre une espèce solide et une dissoute, la concentration de celle dissoute vaut c_0 .



Données :

— $pK_s(Zn(OH)_2) = 16,3$

— La réaction :



est de constante de réaction $K^o = 10^{-1,6}$.

— on donne les potentiels standards des couples en présence, mais seul $E^o(Zn/Zn^{2+}) = -0,74$ servait ici.

1) Identifier chaque zone du diagramme à l'espèce zinguée correspondante. Identifier la zone de corrosion, d'immunité et de passivation.

2) Retrouver les valeurs remarquables du diagramme : E_1 , pH_1 , pH_2 , ainsi que les valeurs des pentes des frontières A/C et A/D.

3) Tracer sur le diagramme la frontière du domaine H_2O/H_2 et rappeler la valeur de la pente.

4) On dispose d'un morceau de tôle électrozinguée et on constate un dégagement gazeux en solution aqueuse. Expliquer la cause du dégagement et écrire la réaction associée.

5) En réalité, on ne constate pas de dégagement gazeux. Proposer une explication à cette observation.

3 Exercice « académique » : Etude cristallographique de l'or

L'or cristallise selon un réseau cubique à faces centrées. On donne $M(\text{Au}) = 197 \text{ g/mol}$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

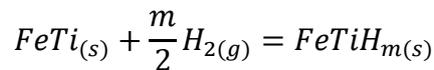
1. Un cube d'or d'une masse $m = 1 \text{ kg}$ a une arête $L = 3,72 \text{ cm}$.
Calculer le paramètre a de la maille cubique.
2. En déduire le rayon $R(\text{Au})$. Quelle est la compacité ?
3. Position des sites octaédriques. Quel est le rayon maximal R_M d'un motif pouvant être inséré dans un site octaédrique sans déformation ?

Réponses : a = 407 pm, 2. $R(\text{Au}) = 144 \text{ pm}$ et $C = 0,74$, 3. $R_O = 60 \text{ pm}$

4 Exercice « académique » : Stockage du dihydrogène

Le dihydrogène peut être stocké sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température et à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique.

On se propose ici d'étudier une technique de stockage : l'adsorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi :



Avec m un réel dont on veut déterminer la valeur maximale théorique.

L'alliage FeTi a une structure cubique : chaque sommet du cube est occupé par un atome de titane et un atome de fer est au centre du cube.

- 1) Représenter cette maille.

Dans le composé intermétallique FeTi , seuls les sites formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

- 2) Sur le schéma précédent, représenter les sites susceptibles d'accueillir les atomes d'hydrogène.
- 3) En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène.
- 4) En réalité, l'adsorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure $\text{FeTiH}_{1,9}$. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'adsorption de dihydrogène par le composé intermétallique FeTi : on exprimera cette capacité en kg d'hydrogène par m^3 d'hydrure.

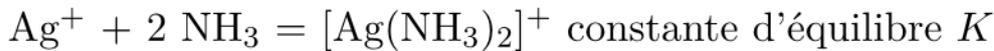
Données :

Masses molaires : $M_H = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ti}} = 47,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Paramètre de la maille cubique FeTi : $a = 298 \text{ pm}$.

5 Exercice « académique » CCMP : Pile de concentration

On souhaite déterminer expérimentalement la constante de formation globale K du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ à partir de l'ion Ag^+ selon l'équation - bilan :



Pour cela, on considère la pile schématisée Figure 1 : les compartiments 1 et 2 contiennent initialement 100 mL de solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) à $C = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute dans le béccher de droite un volume $V = 40 \text{ mL}$ de solution d'ammoniac NH_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Exprimer la f.é.m. de la pile en fonction des concentrations en ion Ag^+ dans les compartiments 1 et 2.
2. La tension aux bornes de la pile prend la valeur suivante : $u = V_2 - V_1 = - 229 \text{ mV}$. Quelle est alors la valeur numérique de la constante de formation K du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$? Conclure.

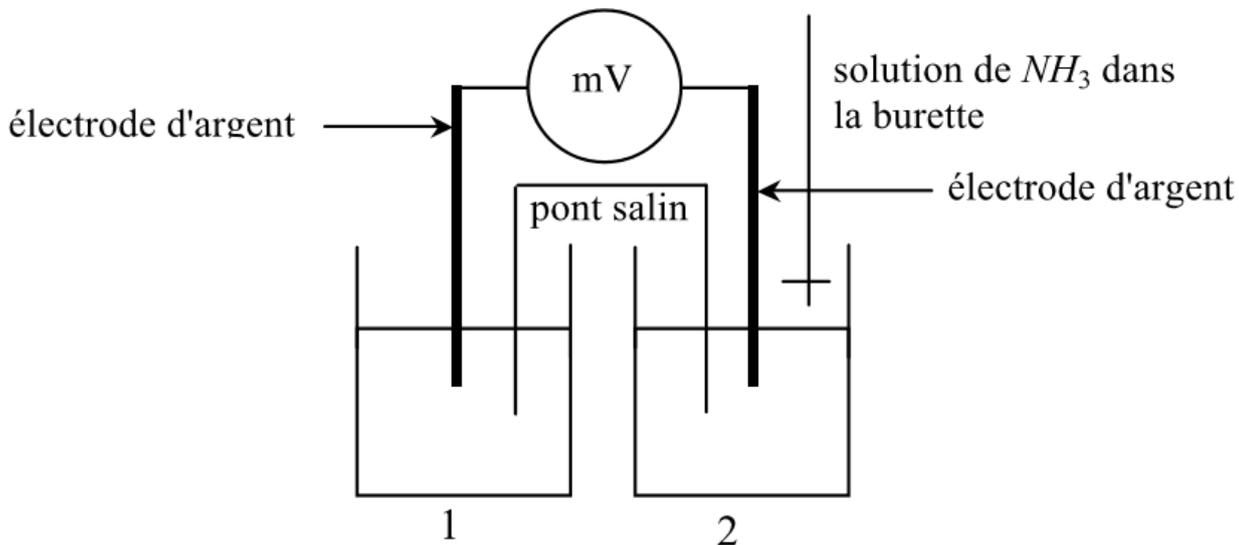


FIGURE 1 –

6 Exercice « académique » : Etude thermodynamique d'une pile

Soit une pile zinc/cuivre, étudiée à 298 K, sous $P = 1 \text{ bar}$, constituée par les éléments suivants :

- ✓ Compartiment (1) : lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc (II), de volume $V_1 = 50 \text{ mL}$, de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$: $E_1^0 = -0,76 \text{ V}$.
 - ✓ Compartiment (2) : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II), de volume $V_2 = 40 \text{ mL}$, de concentration $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$: $E_2^0 = 0,34 \text{ V}$.
 - ✓ Pont salin.
- 1) Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes et calculer sa force électromotrice initiale.
 - 2) Faire le schéma de la pile en précisant le sens de déplacement des électrons lorsque la pile débite. Déterminer le nom de chaque électrode et l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile.
 - 3) Exprimer l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement et la force électromotrice de la pile, notée \mathcal{E} . Quel est le signe de cette grandeur lorsque la pile débite ?
 - 4) Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à 298 K. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement à 298 K.
 - 5) Exprimer, en fonction du coefficient de température $\frac{d\mathcal{E}^0}{dT}$ et de la force électromotrice standard \mathcal{E}^0 , les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Faire les applications numériques.

Données à 298 K:

$$\mathcal{F} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}; \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) = 0,06 \log(x); \frac{d\mathcal{E}^0}{dT} = -1,083 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}.$$

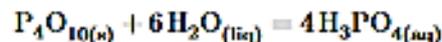
7 Exercice « académique » : Autour du phosphore

Le phosphore, élément chimique de symbole P, a été isolé pour la première fois en 1669 par Hennig Brand ... alors qu'il cherchait la pierre philosophale. C'est un composant clé de nombreuses molécules biologiques, notamment l'ADN et l'ARN. C'est un constituant des os, des dents et de nombreux autres composés essentiels à la vie. Le phosphore ne se rencontre jamais dans la nature à l'état de corps simple, mais on peut par contre l'isoler. Il entre dans la composition de nombreux minéraux, notamment l'apatite, qui est la principale source de cet élément pour l'industrie, et dont de nombreux gisements se trouvent au Maroc, en Russie et aux États-Unis.

Le phosphore est le deuxième élément de la famille des pnictogènes qui constitue la quinzième colonne de la classification périodique.

- 1) D'après sa position dans la classification périodique, combien l'atome de phosphore possède-t-il d'électrons de valence ?

La combustion du phosphore blanc dans le dioxygène est une réaction très vive, entraînant la formation d'abondantes fumées blanches très irritantes constituées d'un oxyde de formule P_4O_{10} . La violence de cette réaction et la toxicité du phosphore et de son oxyde font des bombes incendiaires au phosphore des armes particulièrement redoutables. En effet, ce composé se dissout très facilement dans l'eau et donne de l'acide phosphorique H_3PO_4 , selon une transformation d'équation bilan



L'acide phosphorique est un triacide : en milieu basique, il peut perdre trois protons pour donner l'ion phosphate de formule brute PO_4^{3-} .

- 2) Représenter le schéma de Lewis de l'ion phosphate, sachant qu'il ne compte aucune liaison O-O.
- 3) En déduire le schéma de Lewis de l'acide phosphorique.
- 4) On mesure dans cette molécule deux valeurs différentes pour les longueurs de liaison PO : 152 pm et 157 pm. Attribuer les longueurs de liaison.
- 5) D'après sa position dans la classification périodique, quel est l'ion monoatomique le plus stable que peut former le sodium ?
- 6) En déduire la formule chimique du phosphate de sodium solide, sachant qu'il s'agit d'un solide ionique constitué de l'ion phosphate et de l'ion du sodium introduit à la question précédente.

8 Exercice « académique » : Comparaison de propriétés physico-chimiques

1) On donne dans le tableau ci-après les températures d'ébullition, sous une pression de 1 bar, des alcanes C_nH_{2n+2} pour n allant de 1 à 3, et des alcools linéaires correspondants.

Corps pur	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
T _{éb} (°C)	- 164	- 93	- 45	66	78	98

Interpréter ces données.

2) Expliquer pourquoi le dioxyde de soufre SO₂ est plus soluble que le dioxyde de carbone CO₂ dans l'eau.

Données :

L'élément Soufre est situé sous l'Oxygène dans la classification périodique.

Théorie VSEPR

Type VSEPR	AX ₂ E ₀	AX ₃ E ₀	AX ₂ E ₁	AX ₄ E ₀	AX ₃ E ₁	AX ₂ E ₂
Géométrie	Linéaire	Triangulaire	Coudée	Tétraédrique	Pyramide à base triangulaire	Coudée

Rapports

CCINP 2023

Les questions posées sont systématiquement les mêmes d'un exercice à l'autre, ce qui permet d'engranger facilement des points, typiquement :

étude d'un **diagramme E-pH** avec **mise en place des espèces**, détermination d'un **potentiel standard**, de la **valeur d'un K_s** , de la **pente** d'un segment, étude d'une **éventuelle attaque par l'eau** (dont on doit bien sûr connaître les couples).

Voici les principaux défauts qui ont été relevés :

- Le **calcul des constantes d'équilibre redox** par les potentiels d'équilibre est une véritable usine à gaz. **Mieux vaut passer par les enthalpies libres standard de réaction** associées à un potentiel redox.

CCS 2022

Certains candidats essaient **d'équilibrer les équations redox** avec une absence totale de méthode alors qu'il existe un **algorithme systématique, rapide et infallible**.

X 2024

Architecture de la matière :

Il est regrettable que certains candidats soient encore en difficulté pour **projeter un vecteur** pour le calcul d'un **moment dipolaire** ou déterminer la **longueur de la diagonale d'un cube** en cristallographie.

Il est important de noter que la géométrie est de plus en plus méconnue, les questions de cristallographie ont souvent posé problème. L'utilisation d'un modèle spatial et l'utilisation de notions élémentaires comme le **barycentre** ou la **symétrie** permettent souvent d'arriver à une solution de façon simple et élégante. Ceci est à privilégier, surtout si on prend en compte la méconnaissance des formes géométriques de base et de leurs propriétés, ainsi que les difficultés rencontrées à conduire des calculs dans un environnement tridimensionnel.

Diagramme E-pH :

La lecture et le tracé des diagrammes E-pH sont globalement maîtrisés mais la **réaction de dismutation** a certaines fois eu du mal à être identifiée. La détermination des équations de frontière peut parfois prendre du temps, ce qui ne permet pas d'aborder les questions suivantes.

Des difficultés ont été remarquées également, lorsque l'on fait en sus intervenir des **phénomènes de précipitation**, etc.