

CCB – Chimie

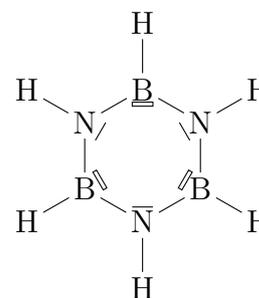
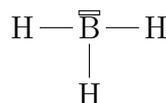
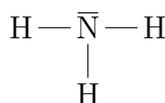
Correction

Exercice 1 – Nitrure de bore

1. On a

Élément	Hydrogène	Bore	Azote
Période	1	2	2
Famille	1	13	15
Nb d'e ⁻ de valence	1	3	5

2. Ci-dessous : l'ammoniac (4 doublets), le borane (3 doublets) et la borazine (15 doublets).



3. Dans la molécule de borazine, la géométrie autour d'un atome de bore est **trigonale plane**.

Elle est **pyramidale à base triangulaire** autour de l'azote.

4. Dans une même période, l'électronégativité d'un élément augmente de gauche à droite dans la classification périodique, quand on se rapproche du fluor.

L'azote est donc plus électronégatif que le bore.

Exercice 2 – Solution commerciale d'acide chlorhydrique

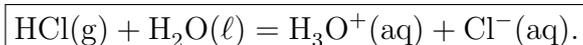
1. On a

$$m_{\text{HCl}} = Pd\rho_{\text{eau}}V,$$

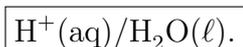
où $V = 1 \text{ L}$ et $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

A.N. : $m_{\text{HCl}} \approx 265 \text{ g}$.

2. L'équation bilan de la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau s'écrit :



3. L'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique est l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ (ou $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$) qui appartient au couple acide-base



4. On a dissous, d'après la question 1, dans un volume $V = 1 \text{ L}$ de solution, une quantité de matière

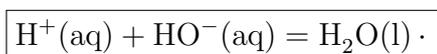
$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{(M_{\text{H}} + M_{\text{Cl}})}$$

de $\text{HCl}(\text{g})$. Compte-tenu de l'équation de dissolution, on en déduit

$$\boxed{[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V}}$$

A.N. : $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 7,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. L'équation de la réaction de dosage est :



Il s'agit de la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau. Sa constante d'équilibre vaut

$$K^\circ = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

La réaction est quantitative, ce qui est une des caractéristiques requises pour une réaction de titrage.

6. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : le pH de la solution vaut alors 7.
7. C'est le BBT (bleu de bromothymol) qui est le plus adapté pour le repérer l'équivalence car sa zone de virage encadre le pH à l'équivalence.
8. En utilisant le volume $V_{b,\text{éq}}$ de soude versé à l'équivalence, on trouve

$$\boxed{C_0 = \frac{C_b V_{b,\text{éq}}}{V_0}}$$

A.N. : $C_0 = 16,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

9. On en déduit

$$\boxed{C_{\text{com}} = 500C_0}$$

A.N. : $C_{\text{com}} = 8,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

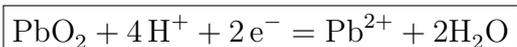
En déduire la concentration molaire C_{com} de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.

10. Le dosage indique une concentration supérieure à celle attendue pour une solution d'acide chlorhydrique à 23% : elle est donc conforme à l'étiquette car la concentration réelle est supérieure au minimum indiqué.

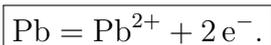
Exercice 3 – Batterie d'accumulateurs au plomb

1. Compte-tenu des potentiels standards des couples du plomb mis en jeu, c'est l'électrode en PbO_2 qui est positive, celle en Pb est négative.

En fonctionnement spontané, PbO_2 est donc réduit et Pb est oxydé. On a donc sur la cathode



et sur l'anode



2. On applique la formule de Nernst pour exprimer le potentiel d'électrode de chacune d'elle :

$$\boxed{E(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right)}$$

et

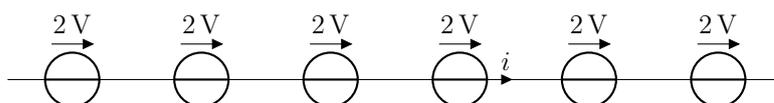
$$\boxed{E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,03 \log ([\text{Pb}^{2+}])}$$

Avec $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$, on obtient

$$\boxed{pH = \frac{\Delta E^\circ - E}{0,12} - \frac{1}{2} \log c' = \frac{\Delta E^\circ - E}{0,12}}$$

A.N. : $pH = -2/3 \approx -0,66$. C'est une solution très acide, donc très concentrée en acide sulfurique.

3. Pour réaliser une batterie automobile, il faut associer 6 accumulateurs en série.



Les accumulateurs sont en séries, ils sont donc tous traversés par un courant de même intensité. On a donc

$$\boxed{Q = Q_t}$$

On en déduit, pour un accumulateur

$$n_{\text{Pb},1} = n_{\text{PbO}_2,1} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{Q_t}{2\mathcal{F}}$$

donc, pour toute la batterie

$$\boxed{n_{\text{Pb}} = n_{\text{PbO}_2} = \frac{3Q_t}{\mathcal{F}}}$$

A.N. : $n_{\text{Pb}} = n_{\text{PbO}_2} \approx 7,3 \text{ mol}$.

4. La solution a une densité d_{eau} pour de l'eau pure ($c = 0$), d'où

$$a = d_{\text{eau}}.$$

D'autre part, en utilisant la densité d_{pur} de l'acide sulfurique pur de concentration ρ/M

$$b = \frac{M}{\rho}(d_{\text{pur}} - d_{\text{eau}}).$$

A.N. : $a = 1$ et $b = 4,4 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

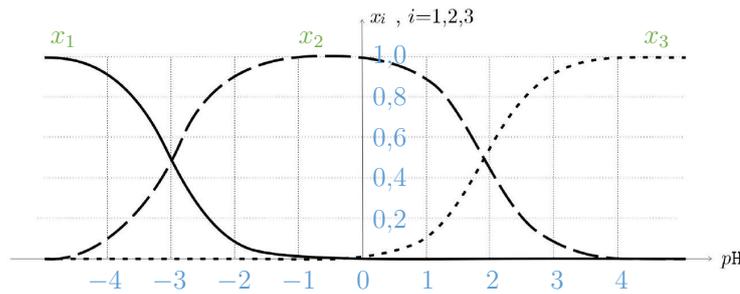
Pour une batterie en bon état où l'électrolyte a une densité $d = 1,3$, on trouve

$$c = \frac{d - a}{b}.$$

A.N. : $c \approx 6,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est effectivement une solution très concentrée.

5. Par définition, on a

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}.$$



En effet, à $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$, on a $x_1 = x_2 \approx 1/2$ et $x_3 \ll 1$. De même, $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$, on a $x_2 = x_3 \approx 1/2$ et $x_1 \ll 1$.

De plus, on a toujours $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

6. Pour un batterie dont l'électrolyte a un $\text{pH} = -2/3$, H_2SO_4 est presque intégralement sous première forme basique, d'où

$$\text{pH} \approx -\log c, \quad \text{et} \quad c \approx 10^{-\text{pH}}.$$

A.N. : $c = 4,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a donc

$$c_m = \frac{c}{M}.$$

A.N. : $c_m = 0,45 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trouve des valeurs inférieures à celles obtenues à la question 4. Ceci peut s'expliquer car on calcule le pH de la solution en utilisant l'activité des constituants dans le modèle des solutions infiniment diluées, ce qui n'est ici évidemment pas raisonnable. La valeur basée sur la mesure de densité n'est pas sujette à cette approximation, elle semble donc plus fiable que la seconde méthode.

7. On a

$$\begin{cases} pK_{a1} = \text{pH} - \log\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \\ pK_{a2} = \text{pH} - \log\left(\frac{x_3}{x_2}\right) \\ x_1 + x_2 + x_3 = 1 \end{cases}$$

On en déduit

$$x_1 = \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}\right)^{-1}.$$

et les autres expressions en découlent.