

CCB – Chimie

Durée : 2h.

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Si au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Toutes les réponses doivent être justifiées.

Le sujet comporte trois exercices indépendants.

Données :

Produit ionique de l'eau à 298 K	$pK_e = 14$
Masse molaire de l'hydrogène	$M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du chlore	$M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 9,6 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Nernst à 298 K	$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$
Potentiel standard à 298 K du couple Pb^{2+}/Pb	$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$
Potentiel standard à 298 K du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,69 \text{ V}$
Constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	$pK_{a1} = -3,0$
Constante d'acidité du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$pK_{a2} = 1,9$
Masse molaire de l'acide sulfurique	$M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'acide sulfurique pur	$\rho = 1,8 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 1 – Nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule brute $B_3N_3H_6$. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons.

1. Rappeler la position dans la classification périodique des éléments bore, azote et hydrogène. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces éléments.
2. Dessiner, en les justifiant, les structures de Lewis de l'ammoniac NH_3 , du borane BH_3 et enfin de la borazine.
3. Quelle est la géométrie autour des atomes de bore et d'azote dans la molécule de borazine ?
4. Quel est du bore ou de l'azote l'élément le plus électronégatif ? Justifier votre réponse.

Exercice 2 – Solution commerciale d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $HCl(g)$ dans l'eau. L'acide chlorhydrique est une solution acide utilisée comme décapant et comme détartrant notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire. Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à $P = 23\%$ en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $HCl(g)$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale. La densité de la solution commerciale est $d = 1,15$.

1. Déterminer la masse m_{HCl} de chlorure d'hydrogène dissous dans un litre de solution commerciale.

Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort.

2. Écrire la réaction chimique mise en jeu entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.
3. Indiquer l'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique et préciser le couple acide/base auquel il appartient.
4. En déduire la concentration molaire des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution S_0 ainsi préparée est appelée C_0 . Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume $V_0 = 10,0\text{ mL}$ de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé $V_{b,eq} = 16,2\text{ mL}$. (Deux dosages cohérents ont été effectués.)

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Justifier le fait que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.
6. Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.
7. Parmi les trois indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage :

- Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3,1 à 4,4 ;
 - Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6,0 à 7,6 ;
 - Phénolphthaleïne : zone de virage pour pH variant de 8,2 à 10,0.
- Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium H_3O^+ dans la solution S_0 .
 - En déduire la concentration molaire C_{com} de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.
 - À l'aide des résultats de la partie précédente, l'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

Exercice 3 – Batterie d'accumulateurs au plomb

Une batterie au plomb est constituée d'un certain nombre d'éléments accumulateurs logés dans un bac en plastique fermé par un couvercle scellé (figure 1). Chacun de ces accumulateurs est composé d'une électrode positive et d'une électrode négative, baignant toutes deux dans la même solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (à la concentration c) et de sulfate de plomb II Pb^{2+} , SO_4^{2-} (à la concentration c'). Les électrodes sont formées d'une grille (chimiquement inerte mais conduisant l'électricité) dont les alvéoles sont remplies d'une pâte poreuse ; cette pâte est formée de peroxyde de plomb PbO_2 pour une des électrodes et de plomb métallique Pb pour l'autre. Les espèces en solution dans l'eau sont donc seulement H^+ (qu'on pourra choisir de noter H_3O^+), Pb^{2+} et les ions HSO_4^- issus de l'acide sulfurique et SO_4^{2-} ; Pb et PbO_2 sont des solides.



FIGURE 1 – Une batterie 12 V, 65 A · h fabriquée au Royaume-Uni par Yuasa ©.

- Laquelle des deux électrodes est l'électrode positive ?
Justifier et préciser, pour chacune des deux électrodes, l'équation-bilan de la réaction à l'électrode en fonctionnement spontané (c'est-à-dire en régime de décharge de la batterie).
- Établir l'expression de la force électromotrice E d'un tel accumulateur (à 25 °C) en fonction des données et des seules concentrations $[\text{H}^+]$ (ou bien $[\text{H}_3\text{O}^+]$) et $[\text{Pb}^{2+}]$.
Supposant pour une batterie la concentration de sulfate de plomb II $c' = [\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer le pH de la solution nécessaire pour obtenir $E = 1,9 \text{ V}$; commenter.

En toute rigueur l'étude de l'accumulateur devrait être complétée à cause de la formation d'un précipité solide de sulfate de plomb PbSO_4 selon le bilan $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$. La prise en compte de cette réaction se traduit par une modification de la force électromotrice E des accumulateurs au plomb par rapport au calcul précédent, qui devient de l'ordre de 2,0 V.

À part cette modification numérique nous ne tiendrons pas compte du précipité de sulfate de plomb dans ce qui suit.

Les batteries d'accumulateurs automobiles ont une force électromotrice E_t de l'ordre de 12 V ; la batterie étudiée ici est caractérisée par sa *capacité* $Q_t = 65 \text{ A} \cdot \text{h}$ (on rappelle que la capacité électrique d'une pile est la valeur de la charge électrique qui la traverse avant que la réaction électrochimique de décharge s'arrête).

3. Combien d'accumulateurs faut-il associer pour réaliser une batterie automobile ?

Représenter cette association sur un schéma.

Quelle est la capacité Q de chacun des accumulateurs ?

En déduire les quantités de matière totales n_{Pb} et n_{PbO_2} contenues dans les grilles de l'ensemble des électrodes contenues dans la batterie au complet (on admettra que ces espèces Pb et PbO₂ sont les seuls réactifs limitants).

Obtenir une valeur imposée du pH impose de pouvoir contrôler la concentration molaire volumique c (ou, ce qui revient au même, la concentration massique c_m) de l'acide sulfurique dans l'accumulateur. On mesure en pratique cette concentration au moyen d'un pèse-acide, dispositif qui évalue la masse volumique ρ_{sol} de la solution ou bien sa densité relativement à l'eau pure $d = \rho_{\text{sol}}/\rho_0$. Celle-ci dépend en effet simplement de la concentration totale c en formes sulfatées, $d = a + b \cdot c$ avec

$$c = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}], \text{ } a \text{ et } b \text{ étant des constantes.}$$

4. Déduire des données les valeurs numériques de a et b .

D'après un site technique automobile, la densité de l'électrolyte d'une batterie scellée en bon état doit être de l'ordre de 1,3. En déduire c et commenter.

Dans une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire volumique c , on note $x_1 = [\text{H}_2\text{SO}_4]/c$, $x_2 = [\text{HSO}_4^-]/c$ et $x_3 = [\text{SO}_4^{2-}]/c$ et les tracés de $x_1(\text{pH})$, $x_2(\text{pH})$ et $x_3(\text{pH})$ portent le nom de courbes de prédominance. Ces courbes sont tracées sur la figure 2.

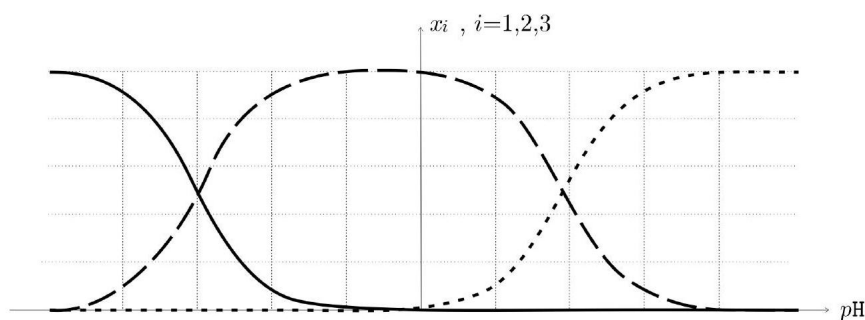


FIGURE 2 – Diagramme de prédominance pour l'acide sulfurique.

5. Donner les expressions des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} .

Reproduire rapidement sur votre copie ce diagramme, complété par l'identification des trois courbes et préciser en les justifiant les graduations des axes horizontal et vertical.

6. Déterminer les valeurs de c et c_m dans un accumulateur au plomb à usage automobile ; proposer un commentaire des valeurs numériques obtenues.

7. Déduire des expressions de K_{a1} et K_{a2} celles des x_i .