

Exercice 1 : Sonde de Clark et limitation par transfert de masse

La sonde de Clark (Figure 5.14) est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène. Sa miniaturisation permet même son emploi in-vivo.

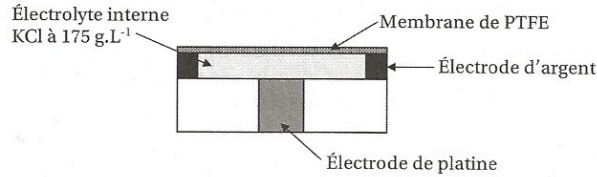


Figure 5.14. Sonde de Clark.

La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution contenue dans la cellule. À la cathode de platine se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les deux électrodes pour réaliser l'électrolyse.

Les courbes courant-potentiel relatives aux deux systèmes étudiés sont données Figure 5.15 :

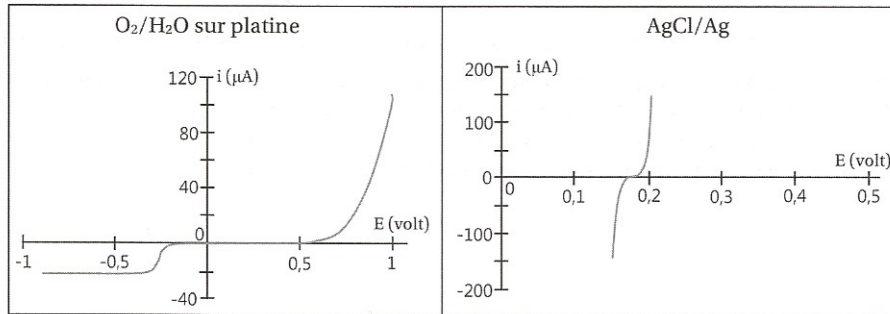


Figure 5.15. Courbes courant-potentiel.

1. Écrire les équations des réactions anodique et cathodique. Comment évolue le pH à l'intérieur de la cellule ?
2. Définir le terme « surpotentiel ». Que peut-on dire, du point de vue cinétique, de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?

3. On considère une réaction électrochimique écrite : $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox} + n e^-$. On définit la vitesse de réaction surfacique pour cette réaction d'avancement ξ se déroulant sur une électrode de surface S par :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

- Donner la relation entre l'intensité i et la vitesse de réaction surfacique pour la sonde de Clark.
4. Le courant de réduction tend vers une limite. Quelle est l'origine de ce phénomène ? Pourquoi ne l'observe-t-on pas pour les autres branches des deux courbes ?
5. L'intensité du courant limite de réduction a pour expression :

$$i = \frac{4FSD_{m\text{O}_2}K_m[\text{O}_2]}{\delta_m}$$

où S est la surface de la cathode, $D_{m\text{O}_2}$ et K_m sont respectivement le coefficient de diffusion de O_2 à travers la membrane et la constante de solubilité de O_2 dans la membrane, δ_m l'épaisseur de la membrane, et $[\text{O}_2]$ la concentration de la solution extérieure en dioxygène.

On admettra que la concentration à la surface extérieure de la membrane est donnée par : $[\text{O}_2]_{\text{surface}} = K_m [\text{O}_2]$.

En déduire la nature de l'étape limitant ici l'intensité du courant. Que peut-on dire alors de la concentration en dioxygène dans la cellule, en régime stationnaire ?

6. En utilisant la loi de Fick, proposer une démonstration de l'expression de l'intensité du courant limite.

Exercice 2 : extrait banque PT 2016

On étudie ici le dosage des ions cuivre dans une bouillie bordelaise par iodométrie

On donne à 298 K : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10)$.

On donne Figure 5.16 l'allure de la courbe courant-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution aqueuse acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$;
- du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

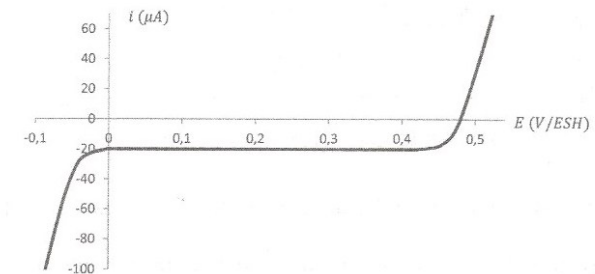
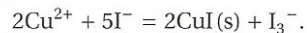


Figure 5.16. Courbe courant-potentiel.

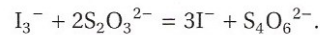
On donne : masse molaire du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$.

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient vingt pour cent de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal). On se propose ici de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie. Pour cela, on exploite le mode opératoire suivant :

- **Étape 1** : on dissout une masse $m = 15,9 \text{ g}$ de bouillie bordelaise dans de l'acide chlorhydrique concentré ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{\text{firole}} = 1 \text{ L}$ par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre.
- **Étape 2** : on introduit dans un becher :
 - un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser;
 - un volume $V_{\text{eau}} = 30 \text{ mL}$;
 - un volume $V_{\text{KI}} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium de concentration $2,00 \text{ mol L}^{-1}$.
 Les ions cuivre réagissent avec les ions iodures selon la réaction d'équation :



- **Étape 3** : On introduit dans le becher deux électrodes de platine dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. À l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction. On titre alors les ions triiodure par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



On cherche à exploiter les allures des courbes courant-potential représentées Figure 5.17 pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note V_{eq} le volume équivalent.

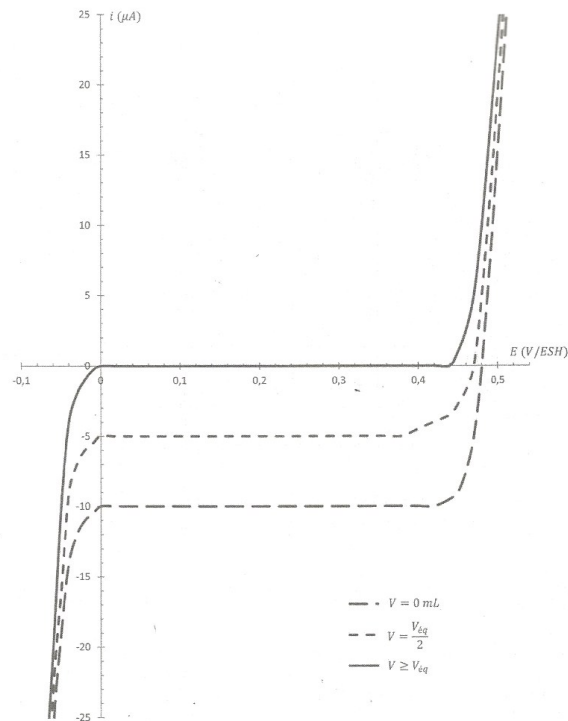


Figure 5.17. Courbe courant-potential pour le couple I_3^-/I^- .

1. Pour le montage à trois électrodes représenté Figure 5.18, indiquer :
 - le nom des électrodes 1, 2 et 3
 - le nom des appareils 4, 5 et 6 reliés aux électrodes.
2. Reproduire l'allure de la courbe courant-potential. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
3. Préciser – en justifiant brièvement la réponse – si le couple I_3^-/I^- est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).
4. Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.
5. Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.
6. En déterminant les concentrations de I_3^- et I^- en fin d'étape 2, justifier l'allure de la courbe intensité-potential de la Figure 5.17. En déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode et montrer que $\Delta E \approx 0$ pour $V = 0 \text{ mL}$.
7. En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour ΔE pour $V \leq V_{\text{eq}}$ et ΔE pour $V \geq V_{\text{eq}}$.
On obtient un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$.
8. Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'indication de l'étiquette.

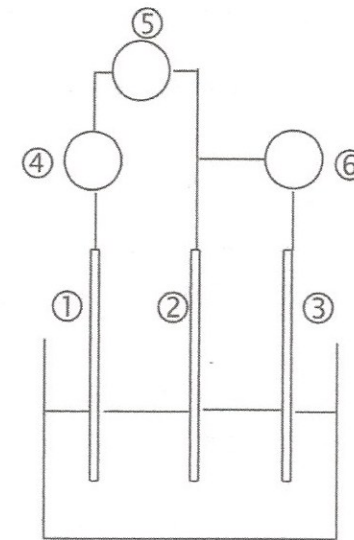


Figure 5.18. Montage à trois électrodes.

Révisions diagramme E/pH – Dosages

CCINP 2019 PSI – Diagramme potentiel-pH

Partie II - Alimentation électrique

Compte-tenu de leur forte densité énergétique ($150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

Composition de l'atome de plomb

Q7. Préciser la composition du noyau de l'atome de plomb : $^{207}_{82}\text{Pb}$.

Diagramme potentiel-pH du plomb

Le diagramme potentiel-pH, aussi dénommé diagramme $E-pH$, simplifié du plomb, tracé pour une concentration égale à $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour toute espèce soluble contenant du plomb, est représenté **page 12**. Les espèces prises en compte sont : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.

Q8. Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément plomb dans chacune des espèces considérées, puis reproduire sur votre copie ce diagramme $E-pH$ du plomb, en associant une espèce à chacun des domaines d'existence ou de prédominance.

Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ est-il compatible avec la quantification de la charge ? Proposer une explication.

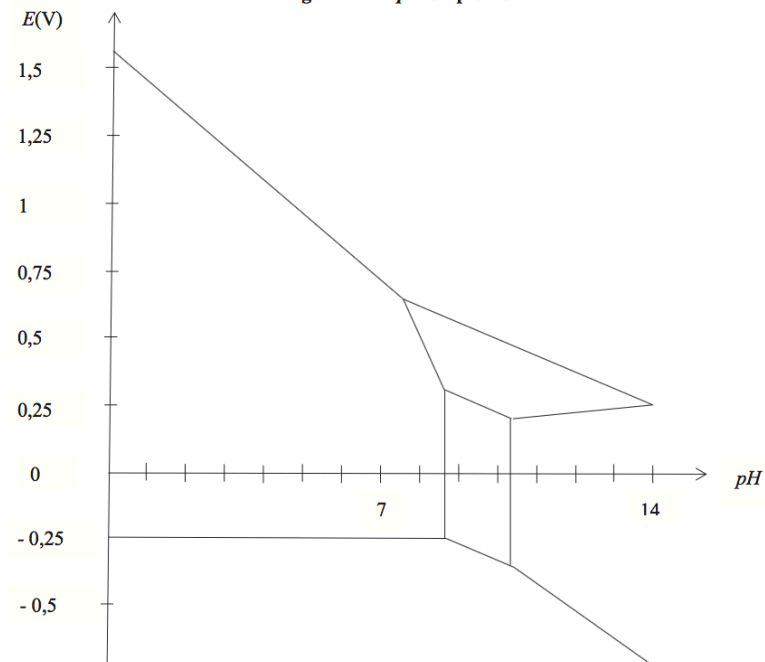
Q9. Écrire les demi-équations redox dans lesquelles interviennent les deux couples de l'eau. En supposant toutes les pressions partielles égales à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, préciser les équations des droites associées au diagramme $E-pH$ de l'eau.

Q10. Superposer le diagramme $E-pH$ de l'eau au diagramme $E-pH$ du plomb. Le plomb est-il stable en solution aqueuse acide ? En solution aqueuse basique ? Si non, écrire l'(es) équation(s) de la (des) réaction(s) chimique(s) qui se produi(sen)t.

Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique

Q11. Déterminer, en faisant l'(es) approximation(s) qui s'impose(nt), la solubilité s du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Conclure.

Diagramme $E-pH$ du plomb



Données

Formules trigonométriques

$\forall (a,b) \in \mathbb{R}^2$, on a :

$$a \cos \theta + b \sin \theta = \sqrt{a^2 + b^2} \sin(\theta + \varphi)$$

$$\text{avec } \cos \varphi = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \text{ et } \sin \varphi = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$

$$\cos a \cdot \cos b = \frac{1}{2} (\cos(a - b) + \cos(a + b))$$

Données thermodynamiques à 298 K

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont considérées comme fortes, il s'ionise donc deux fois totalement en solution aqueuse.

Produit de solubilité :

$$K_s(\text{PbSO}_4(\text{s})) = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Potentiels redox :

$$E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})) = 0,03 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,09 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,62 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V.}$$

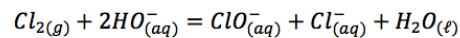
$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})) = 1,33 \text{ V.}$$

$$(RT \ln 10)/F = 0,06 \text{ V/unité de pH.}$$

E3A 2021 PSI – Diagramme E-pH et dosage rédox

Dosage d'un produit bactéricide

L'eau de Javel est une solution basique constituée d'un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium ($Na^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$) et de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$). Sa préparation a été mise au point au XVIII^e siècle par Claude Louis Berthollet à la manufacture de Javel (ancien village d'Île de France), en faisant réagir sur la soude un courant gazeux de dichlore selon le bilan :



L'eau de Javel peut être utilisée comme détergent, décolorant ou encore comme antiseptique.

Données : On prend $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 V$, où $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et F le Faraday. On donne aussi les potentiels standards $E^0(HClO/Cl_2) = 1,60 V$ et $E^0(Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)}) = 1,39 V$. Enfin, on choisit P_{atm} = pression atmosphérique = 1,013 bar et pour pK_A de l'acide hypochloreux $HClO$ la valeur de 7,5.

A - Diagramme potentiel - pH du chlore

Q35. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les espèces Cl_2 , ClO^- et Cl^- .

Q36. Comment appelle-t-on la réaction proposée ci-dessus d'un point de vue rédox ?

Q37. Tracer le diagramme de prédominance des espèces $HClO / ClO^-$.

On donne **figure 9** le diagramme E-pH du chlore. Celui-ci est construit pour une concentration totale en élément chlore égale à $C_0 = 0,1 mol \cdot L^{-1}$. Le dichlore étant très soluble dans l'eau, on considère qu'il est entièrement sous forme dissoute. Comme choix de la convention frontière, on prendra l'égalité des concentrations de l'élément chlore pour chaque degré d'oxydation. Ainsi, pour le couple Cl^0/Cl^{-1} , c'est-à-dire le chlore sous les formes de nombres d'oxydation 0 et -1, soit Cl_2 et Cl^- , on a :

- $[Cl^0] + [Cl^{-1}] = C_0$, soit $2[Cl_2] + [Cl^-] = C_0$;
- Sur la droite frontière : $[Cl^0]_f = [Cl^{-1}]_f$, soit $2[Cl_2]_f = [Cl^-]_f$.

Q38. Préciser à quoi correspondent les espèces A, B, C et D.

Q39. Dans un domaine de pH à préciser par lecture graphique, déterminer la **pente** de la droite frontière $E_1 = f(pH)$ pour le couple $HClO/Cl_2$.

Q40. Déterminer $E^0(HClO/Cl^-)$ de deux manières, par le calcul et par lecture graphique.

Q41. Quelle est la réaction qui se produit lorsqu'on acidifie le milieu ($pH \leq 3,5$) ? Quel en est le danger ?

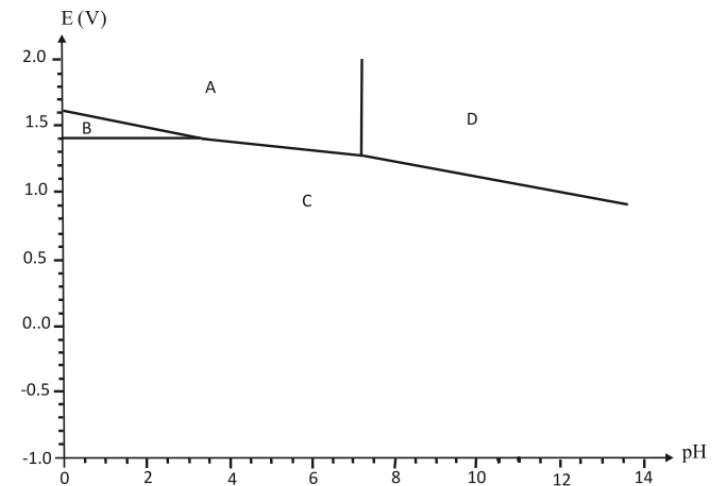
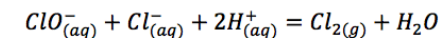


Figure 9 - Diagramme E-pH du chlore

B - Dosage par une méthode d'oxydoréduction

Le degré chlorométrique d'une eau de Javel est le volume de $Cl_2(g)$ libéré (dans les conditions normales de température et de pression) lorsque 1L d'eau de Javel réagit selon la réaction :



Q42. Un berlingot de 250 mL indique un degré chlorométrique de 36. En déduire le nombre de moles de dichlore qui peut être dégagé par acidification.

Pour doser l'ion hypochlorite ClO^- , on utilise la réaction d'oxydation de l'ion iodure I^- par l'ion hypochlorite. On prépare une solution (S_0) d'eau de Javel en diluant quatre fois le berlingot de degré chlorométrique 36. On titre un volume $V_0 = 10,0 mL$ de cette solution (S_0) par une solution d'iodure de potassium KI étalon de concentration $C' = 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$, dans une solution tamponnée à $pH = 8,3$ obtenue par addition d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ solide en excès. Juste après l'équivalence, l'ajout de KI conduit à l'apparition du diiode I_2 que l'on peut identifier en rajoutant quelques gouttes d'empois d'amidon. En effet, une solution aqueuse de diiode I_2 est brune, mais bleue intense en présence d'empois d'amidon, tandis qu'une solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+, I^-) ou d'iodate de potassium (K^+, IO_3^-) est incolore.

Données : $pK_A(H_2CO_3/HCO_3^-) = pK_{A1} = 6,3$; $pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = pK_{A2} = 10,4$.
(par commodité, on note H_2CO_3 au lieu de $CO_2 \cdot H_2O$)

Partie VI - Chlore et eau de Javel

Classification périodique des éléments

Q33. À quelle période et quelle colonne appartiennent les éléments $^{23}_{11}\text{Na}$ et $^{35,5}_{17}\text{Cl}$? Préciser la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

Q34. À quelle famille ou groupe appartient le sodium ? Le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille que le chlore.

Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse

On appelle solubilité d'une espèce la quantité maximale de cette espèce initialement solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Cette quantité est maximale lorsqu'il reste à l'équilibre une partie du solide non dissoute. La solubilité est notée s et s'exprime usuellement en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On se propose de déterminer expérimentalement la solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse à température ambiante.

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, on ajoute environ 60 g de chlorure de sodium. Bien qu'on agite suffisamment longtemps, il reste une partie du solide qui ne s'est pas dissout. On filtre et on récupère le filtrat qu'on dilue au millième. La mesure de la conductance de cette solution diluée donne $G = 780 \mu\text{S}$.

On a réalisé par ailleurs la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour différentes solutions de chlorure de sodium (**figure 17**), avec C la concentration exprimée en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

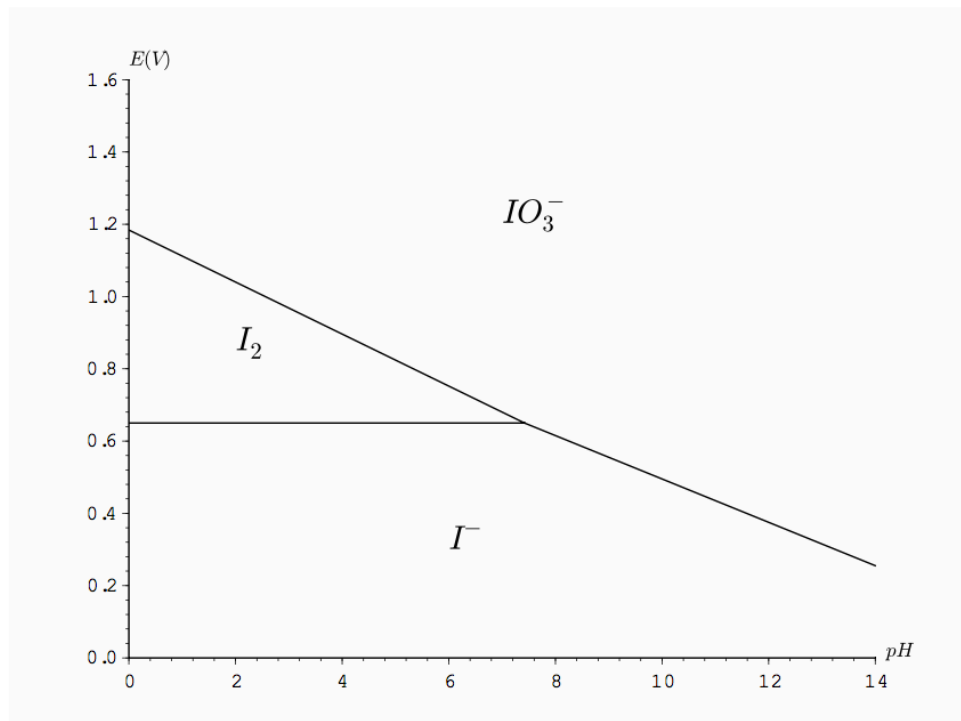


Figure 10 - Diagramme E-pH de l'iode

Q43. L'addition de l'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 en excès fixe le pH de la solution. Écrire l'équation de dismutation de HCO_3^- . En supposant que c'est le seul réactif, retrouver la valeur du pH du milieu tamponné.

Q44. À $\text{pH} = 8,3$, d'après les diagrammes E-pH, quelle réaction rédox se produit par ajout d'iodure de potassium KI ? Écrire la réaction correspondante.

Q45. Le diagramme potentiel-pH de l'iode donné **figure 10** permet-il de prévoir la médiamutation de I_2 ? Comment la présence d'empois d'amidon pourrait-elle modifier cela ? En admettant qu'elle ait lieu, écrire l'équation bilan de cette médiamutation.

Q46. À quel volume équivalent doit-on s'attendre ?

CCINP 2020 PSI – Diagramme E-pH et dosage Eau de Javel

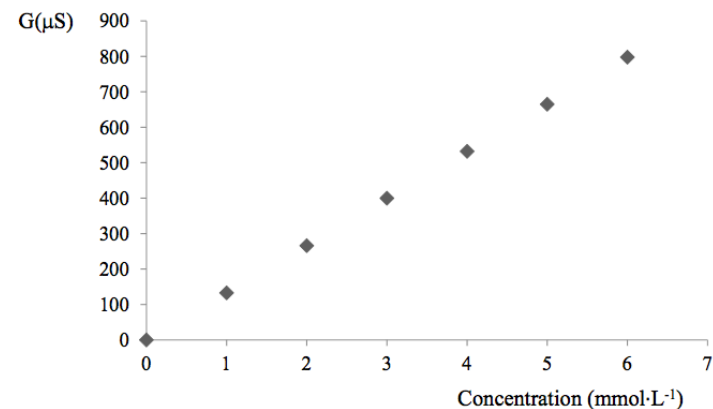


Figure 17 - Courbe d'étalonnage

Q35. De quoi dépend la conductivité électrique d'une solution ? Laquelle des deux cellules A ou B, photographiée (**figure 18**) est associée au conductimètre ? À quel type de mesure peut servir l'autre cellule ?

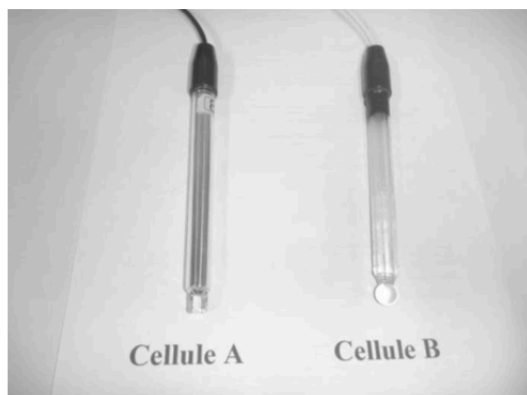


Figure 18 - Cellules

Q36. Déterminer la solubilité s du chlorure de sodium à température ambiante.

Diagramme potentiel -pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (figure 19) sont respectivement HClO , Cl^- , ClO^- , $\text{Cl}_{2(aq)}$ et $\text{I}_{2(aq)}$, IO_3^- , I^- . Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

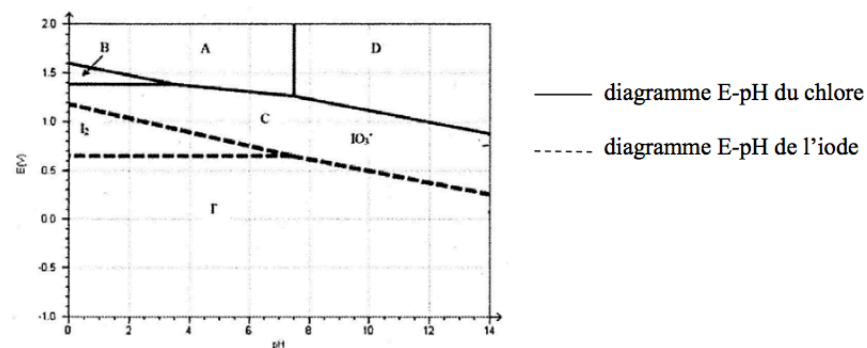


Figure 19 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Q37. Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.

Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^- . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial.

Rappels

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue.

Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+ , I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration connue C_1 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

Q38. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?

Q39. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

Q40. Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

Q41. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

Q42. Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init} , V_{eq} et C_1 .

CCINP PSI 2013 – Dosage acido/basique et potentiel-pH

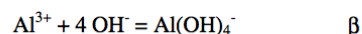
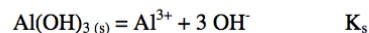
A) Etude cristallographique de l'aluminium :

L'aluminium comme de nombreux métaux cristallise suivant la structure cubique à face centrée.

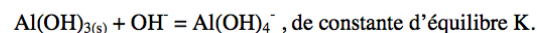
- 1) Représenter l'allure d'une maille élémentaire.
- 2) Comment s'effectue le contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R_{Al} .
- 3) Combien y a-t-il d'atomes par maille ?
- 4) Définir la compacité C puis l'évaluer numériquement.
- 5) Soient M la masse molaire de l'aluminium, R_{Al} son rayon atomique, N_a le nombre d'Avogadro et ρ_{Al} la masse volumique de l'aluminium, déterminer la relation entre M , R_{Al} , N_a et ρ_{Al} . Application numérique : évaluer la densité d_{Al} de l'aluminium.

B) Détermination expérimentale de constantes d'équilibre :

On considère les équilibres chimiques suivants de constantes d'équilibre K_s et β :



- 6) Comment nomme-t-on ces deux constantes d'équilibre K_s et β ? Comment nomme-t-on le complexe $Al(OH)_4^-$?
- 7) On considère l'équilibre thermodynamique suivant :



Exprimer K en fonction de K_s et de β .

On réalise le dosage, suivi par pHmètrie, de 40 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de sulfate d'aluminium ($2 Al^{3+}$, $3 SO_4^{2-}$) de concentration c inconnue, par de la soude à 1 mol.L^{-1} .

- 8) Faire un schéma du dispositif de dosage et nommer la verrerie utilisée.
- 9) Quelle grandeur physique, mesurée par le pHmètre, est l'image du pH de la solution ?

La figure 1 donne le pH de la solution titrée en fonction du volume de soude versé. On peut distinguer différentes étapes au cours de ce titrage.

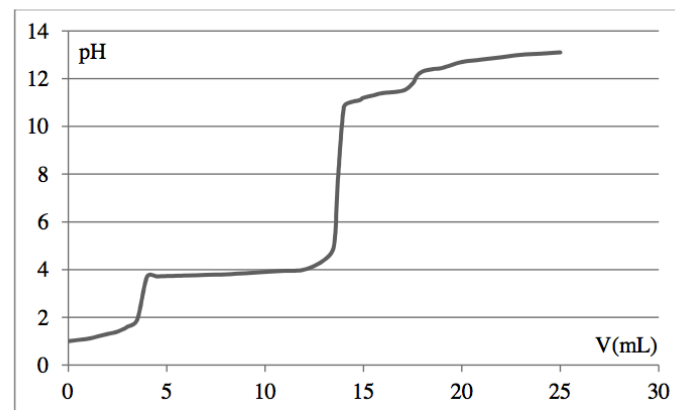


Figure 1 : courbe de dosage, pH en fonction du volume de soude versé

Pour $V = 3,7 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = 3,7$ et pour $V = 13,8 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = 11,2$.

Observations :

Etape 1 : $0 < V < 3,7 \text{ mL}$, la solution est claire et limpide.

Etape 2 : $3,7 \text{ mL} < V < 13,8 \text{ mL}$, la solution devient de plus en plus trouble.

Etape 3 : $13,8 \text{ mL} < V < 17,2 \text{ mL}$, à la fin de cette étape, la solution est à nouveau claire et limpide.

- 10) Associer à chacune de ces étapes une réaction prépondérante.
- 11) Evaluer la concentration c en sulfate d'aluminium de la solution utilisée.
- 12) En déduire les valeurs des deux constantes d'équilibre K_s et β . On donnera aussi les valeurs de $\text{p}K_s$ et de $\log_{10}(\beta)$.

Dans la suite du problème, on admettra que $\text{p}K_s = 32$ et que $\log_{10}(\beta) = 34$.

C) Diagramme E-pH de l'eau :

L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Dans cette partie, on supposera les pressions partielles des constituants gazeux égales à la pression standard, soit $P_{H_2} = P_{O_2} = P^\circ$, avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ou 10^5 Pa .

- 13) Ecrire les deux demi-réactions rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites $E = f(\text{pH})$, figurant dans le diagramme E-pH de l'eau.

14) Tracer le diagramme E-pH de l'eau, on veillera à bien préciser les domaines de prédominance de chacune des espèces étudiées.

D) Diagramme E-pH de l'aluminium :

Les espèces chimiques envisagées ici sont $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, Al^{3+} , $\text{Al}_{(s)}$ et Al(OH)_4^- .

On donne le diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 2).

Le point A a pour ordonnée : $E = -1,71 \text{ V}$, le point B a pour abscisse $\text{pH}_B = 10$.

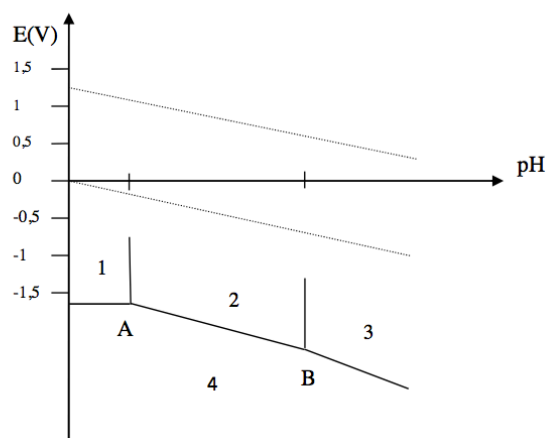


Figure 2 : diagramme E-pH de l'aluminium

15) Préciser le degré d'oxydation de l'aluminium dans chacune des espèces envisagées et attribuer à chacun des quatre domaines numérotés de 1 à 4 l'espèce qui lui est rattachée.

16) Déterminer l'abscisse, notée pH_A , du point A.

17) Préciser les valeurs des pentes des trois segments figurant sur ce diagramme.

18) Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$.

19) Définir en quelques mots les termes : passivation, immunité et corrosion. Attribuer à chacun de ces termes une zone dans le diagramme E-pH.

20) Par ajout de poudre d'aluminium dans une solution d'acide concentrée, on assiste à une vive réaction accompagnée d'un dégagement gazeux.

De quel gaz s'agit-il ? Préciser l'équation bilan de cette réaction.

21) Peut-on laisser sans protection particulière une barre d'aluminium en contact avec de l'eau de pluie ?

E) Utilisation de l'aluminium pour les structures métalliques :

22) Pourquoi l'aluminium est-il couramment utilisé pour les cadres de vélo, les structures de remorque, les lignes électriques à haute tension, etc ?

F) Aluminothermie :

Le soudage par aluminothermie consiste à générer un très fort dégagement d'énergie thermique par réaction de poudre d'aluminium sur un oxyde métallique. Le métal en fusion permet alors de réaliser des soudures de grande qualité. Cette technique est particulièrement bien adaptée au soudage des rails de chemin de fer.

On considère la réaction chimique : $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{Al}_{(s)} = 2 \text{Fe}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

23) Sachant que l'aluminium se trouve dans la 13^e colonne, et 3^e période de la classification périodique des éléments, décrire la configuration électronique de l'aluminium. Quel est son degré d'oxydation maximal ? Justifier que l'alumine Al_2O_3 est une forme oxydée de l'aluminium.

24) Déterminer l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$, de la réaction précédente. Commenter son signe.

25) Lorsqu'on mélange dans un creuset de l'oxyde de fer (III) et de la poudre d'aluminium dans des proportions stœchiométriques, après un amorçage de la réaction, celle-ci est extrêmement violente et peut être considérée comme totale et instantanée. Pour justifier qu'il y a effectivement fusion des phases solides, on se propose d'évaluer un ordre de grandeur de la température atteinte par le mélange en fusion en fin de réaction. On adopte un modèle simple dans lequel on néglige la capacité thermique du creuset et on considère le système comme adiabatique.

Déterminer dans ces conditions la température T des produits obtenus. Justifier qu'il y a effectivement eu fusion des produits de la réaction.

26) Dans le cadre du soudage des rails de chemin de fer, quel(s) phénomène(s) physique(s) est (sont) à l'origine de la solidification du cordon de soudure ?

Fin de la partie chimie

CCINP 2014 PSI – Autour du Cuivre

A) Etude cristallographique du cuivre :

Le cuivre comme de nombreux métaux cristallise suivant la structure cubique à face centrée.

- 1) Représenter en perspective l'allure d'une maille élémentaire.
- 2) Définir en une phrase le terme de coordinence. Préciser sa valeur dans le cadre de la structure étudiée.
- 3) Comment s'effectue le contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R .
- 4) Combien y a-t-il d'atomes par maille ?
- 5) Définir la compacité C , donner son expression littérale puis l'évaluer numériquement. Est-ce une structure compacte ?
- 6) Soient M la masse molaire du cuivre, R son rayon atomique, N_a le nombre d'Avogadro et ρ la masse volumique du cuivre, déterminer la relation entre M , R , N_a et ρ .
- 7) Application numérique : évaluer M . En déduire la période de la classification des éléments à laquelle appartient le cuivre.

B) Diagramme E-pH du cuivre :

Les espèces prises en compte sont : $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, Cu^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. On ne tient donc pas compte du degré d'oxydation +III.

On supposera que la concentration totale en espèces dissoutes vaut $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 8) Classer les espèces par degré commun d'oxydation et déterminer pour chaque degré d'oxydation les domaines de prédominance de chacune des espèces en fonction du pH.

Etude du couple Cu(II)/Cu(I) :

L'allure du diagramme E-pH du couple Cu(II)/Cu(I) (figure 1) est le suivant :

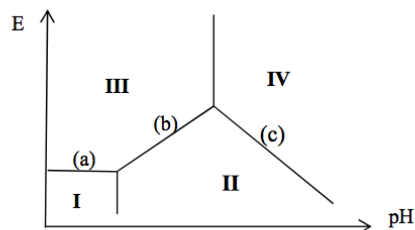


Figure 1 : diagramme E-pH du couple Cu(II)/Cu(I)

- 9) Reproduire sur votre copie l'allure de ce diagramme E-pH en y plaçant les espèces numérotées de I à IV.

- 10) Quelle est la valeur du potentiel du segment horizontal (a) ?

- 11) Déterminer la pente puis l'équation complète du second segment (b).

On admettra que la pente du troisième segment (c) est de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$.

Etude du couple Cu(I)/Cu(0) :

L'allure du diagramme E-pH du couple Cu(I)/Cu(0) (figure 2) est le suivant :

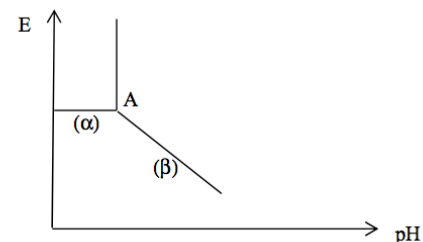


Figure 2 : diagramme E-pH du couple Cu(I)/Cu(0)

- 12) Déterminer les coordonnées du point A ainsi que la pente du second segment (beta). En déduire l'équation complète du segment (beta).

Diagramme E-pH provisoire :

- 13) Superposer les deux diagrammes E-pH précédents. Commenter. Préciser le pH d'intersection des segments (b) et (beta).

Diagramme E-pH du cuivre :

- 14) Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$ du couple Cu(II)/Cu(0) .
- 15) Donner l'équation du potentiel correspondant à la frontière Cu(II)/Cu(0) pour $\text{pH} < 3$. Est-il nécessaire d'étudier ce couple pour $\text{pH} > 3$? Justifier.
- 16) Sur votre copie, reproduire le diagramme E-pH du cuivre fourni en annexe. Compléter la frontière manquante et placer les différentes espèces du cuivre. La représentation doit être claire et soignée car elle servira à nouveau par la suite.

- 17) On considère la réaction chimique : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}$. Comment nomme-t-on ce type de réaction ? Evaluer sa constante d'équilibre K_{dis}° .

C) Diagramme E-pH de l'eau ou de ses ions :

L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur.

Dans cette partie, on supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P^\circ$, avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ou 10^5 Pa .

- 18) Ecrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites $E = f(\text{pH})$, figurant dans le diagramme E-pH de l'eau.
- 19) Superposer le diagramme E-pH de l'eau sur le diagramme E-pH du cuivre tracé à la question 16).
- 20) Pourquoi le cuivre est-il qualifié de métal noble ? Justifier son utilisation dans la marine antique (scaphandre, poulie...). Connaissez-vous d'autres métaux nobles ? En citer deux.

D) Lixiviation du cuivre et préparation d'une solution de cuivre II :

- 21) Définir en une phrase le terme de lixiviation acide.
- 22) On considère la réaction chimique : $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Evaluer la constante d'équilibre K_{lix}° de cette réaction.
- 23) A partir de quelle valeur de pH faut-il travailler pour obtenir une solution de concentration minimale égale à 1 mol.L^{-1} de cuivre (II) dissous ?
On désire réaliser une solution d'acide sulfurique satisfaisant cette condition.
- 24) En remarquant que la 1^{re} acidité est forte (réaction totale), que la 2^e acidité est faible et, en ne considérant que la (ou les) réaction(s) prépondérante(s), établir une relation entre la concentration C d'une solution d'acide sulfurique et la concentration en ions H_3O^+ .
- 25) Quelle est la valeur minimale de C pour que le pH soit inférieur à 4 ?

E) Détermination expérimentale de la composition d'une céramique supraconductrice :

Les céramiques supraconductrices de formule générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ présentent un état supraconducteur pour des températures supérieures à celle de l'azote liquide sous la pression atmosphérique et sont ainsi qualifiées de supraconducteurs à haute température critique. Elles contiennent des anions oxydes, des cations Y^{3+} et Ba^{2+} , ainsi que des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} en proportions variables.

La détermination expérimentale de leur composition peut s'effectuer en réalisant les deux expériences suivantes.

Expérience 1 :

- une petite quantité de solide (de l'ordre de 10^{-4} mol) est dissoute, à chaud, dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ;
- on ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode ;
- le dosage du diiode formé nécessite un volume $V_{1\text{éq}}$ de 26,7 mL de thiosulfate de sodium à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Expérience 2 :

- la même quantité de solide est maintenant dissoute, à froid, dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ;
 - on ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode ;
 - le dosage du diiode formé nécessite, cette fois, un volume $V_{2\text{éq}}$ de 35,6 mL de thiosulfate de sodium à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 26) En s'appuyant sur l'échelle des potentiels standards et l'absence d'ions iodure, quelle réaction d'oxydo-réduction s'attend-on à observer pour les ions Cu^{3+} en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$?

27) Cette réaction n'est pas observée à froid. Proposer une explication.

- 28) a) Après dissolution à chaud de la céramique supraconductrice dans la solution d'acide chlorhydrique, sous quel(s) forme(s) ionique(s) se trouve le cuivre dans l'expérience 1 ?
b) Après dissolution à froid de la céramique supraconductrice dans la solution d'acide chlorhydrique, sous quel(s) forme(s) ionique(s) se trouve le cuivre dans l'expérience 2 ?

29) Ecrire la (ou les) réaction(s) chimique(s) qui aboutit(ssent) à la formation du précipité CuI .

30) Ecrire la réaction de dosage du diiode par le thiosulfate.

31) On note respectivement x et y les nombres de moles initiales de Cu^{2+} et de Cu^{3+} contenues dans la pastille supraconductrice solide qui a été dissoute.

Déterminer une relation entre x, y, $V_{1\text{éq}}$ et $V_{2\text{éq}}$. Evaluer le rapport $\frac{x}{y}$.

32) Déterminer la valeur de n dans la formule brute de la céramique supraconductrice.

Diagramme E-pH du cuivre.

