

Corrigé DS Chimie

Q33 Les configurations électroniques et le nombre d'électrons de valence pour chaque atome :

Hydrogène (H) Numéro atomique : $Z=1$ Configuration électronique : $1s^1$

Électrons de valence : 1 (l'électron de la couche $n=1$)

Carbone (C) Numéro atomique : $Z=6$ Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$

Électrons de valence : 4 (les électrons de la couche la plus externe $n=2$, soit $2s^2+2p^2$)

Oxygène (O) Numéro atomique : $Z=8$ Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^4$

Électrons de valence : 6 (les électrons de la couche la plus externe $n=2$, soit $2s^2+2p^4$)

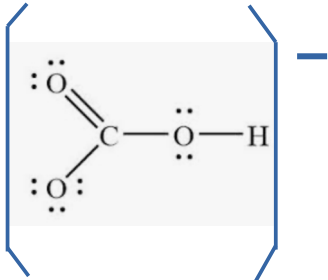
Représentation de Lewis de l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-)

Pour établir cette structure, on utilise le nombre d'électrons de valence déterminés précédemment : H(1), C(4), O(6).

1. **Nombre total d'électrons de valence** : $n_v=1(\text{H})+4(\text{C})+3\times 6(\text{O})+1$ charge négative = 24 électrons, soit **12 doublets**.

2. **Structure** : l'atome de carbone est central. Il est lié à un groupes hydroxyle (OH) et un oxygène par une double liaison pour respecter la règle de l'octet.

3. **Schéma** : L'atome de carbone central est lié par :

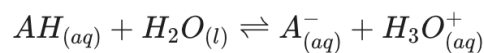


une liaison simple à un groupe $-\text{O}-\text{H}$.

- une liaison simple à un oxygène portant une charge formelle négative (O^-).
- une double liaison à un oxygène neutre.

Q35. Constante d'acidité K_A et lien avec le pH

Pour un couple acido-basique $\text{AH}_{(aq)}/\text{A}^-_{(aq)}$, la réaction de l'acide avec l'eau est :



1. **Expression de la constante d'acidité K_A** :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}$$

2. **Lien entre pK_A et pH** :

En appliquant la fonction $-\log$ à l'expression de K_A , on obtient :

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}\right)$$

$$pK_A = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}\right)$$

Sachant que $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$, on en déduit la relation fondamentale : $\text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}\right)$

Q36. Attribution des courbes de distribution

Analyse de la Figure 5 (Diagramme de distribution)

- **Courbe (a)** : Acide carbonique H_2CO_3 (prédomine à $\text{pH} < 6,4$).
- **Courbe (b)** : Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (espèce amphotère, prédomine entre les deux pK_A).
- **Courbe (c)** : Ion carbonate CO_3^{2-} (prédomine à $\text{pH} > 10,3$).
- **Valeurs de pK_A** : On les trouve à l'intersection des courbes (là où $\text{pH}=\text{pK}_A$ car $[\text{acide}]=[\text{base}]$).

$$\text{pK}_{A1} \approx 6,4 \text{ et } \text{pK}_{A2} \approx 10,3$$

Q37. Détermination des pK_A

D'après la relation établie en Q35, lorsque $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$, alors $\text{pH} = \text{pK}_A$. Sur le graphique de la figure 5, cela correspond aux points d'intersection des courbes (50% de chaque espèce) :

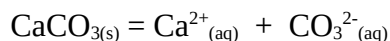
- **pK_{A1}** : Intersection entre les courbes (a) et (b). On lit sur l'axe des abscisses : **$\text{pK}_{A1} \approx 6,4$** .
- **pK_{A2}** : Intersection entre les courbes (b) et (c). On lit sur l'axe des abscisses : **$\text{pK}_{A2} \approx 10,3$** .

Q38. Espèce majoritaire pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$

Sur cet intervalle de pH, la courbe (b) est située au-dessus des deux autres (elle atteint quasiment 100%). L'espèce majoritaire est donc l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Q39. Équation de dissolution du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un solide ionique qui se dissocie selon l'équilibre suivant :



Q40. Expression du produit de solubilité K_s

Le produit de solubilité correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution ci-dessus :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} \quad K_s = 10^{-8,4} \text{ à } 298 \text{ K}$$

Q41. Justification de la solubilité s

La solubilité s est la quantité de solide (en moles) dissoute par litre de solution.

D'après l'équation de dissolution, pour 1 mole de CaCO_3 dissoute, il se forme 1 mole de Ca^{2+} . On a donc toujours $s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq}$.

Pour l'élément carbone, la conservation de la matière impose : $s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq} + [\text{HCO}_3^-]_{eq} + [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}$.

Or, pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$, nous avons vu à la question Q38 que l'espèce HCO_3^- est ultra-majoritaire (les concentrations des deux autres formes sont négligeables devant elle sur le diagramme de distribution). On peut donc écrire l'approximation : $s \approx [\text{HCO}_3^-]_{eq}$.

Q42

1. Pour répondre à la question Q42, nous allons établir l'expression de $\text{ps} = -\log(s)$ en fonction du pH pour l'intervalle $7,4 < \text{pH} < 9,3$, en nous appuyant sur les résultats des questions précédentes.

• **Produit de solubilité** : $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}$.

• Constante d'acidité K_{A2} : Elle est associée au couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, soit $K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCO}_3^-]_{eq}}$.

Approximations pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$: Dans cet intervalle, on a $s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq}$ et $s \approx [\text{HCO}_3^-]_{eq}$.

2. Établissement de l'expression de s^2

On exprime $[\text{CO}_3^{2-}]$ à partir de la constante K_{A2} :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{eq} = \frac{K_{A2} \cdot [\text{HCO}_3^-]_{eq}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

On remplace cette expression dans celle de K_s :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \cdot \frac{K_{A2} \cdot [\text{HCO}_3^-]_{eq}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

En utilisant les approximations $s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq}$ et $s \approx [\text{HCO}_3^-]_{eq}$, on obtient :

$$K_s = s \cdot \frac{K_{A2} \cdot s}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}} = \frac{s^2 \cdot K_{A2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

D'où l'expression de s^2 :

$$s^2 = \frac{K_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}}$$

3. Expression de $ps = f(\text{pH})$

On applique le cologarithme ($-\log$) à l'expression de s^2 :

$$-\log(s^2) = -\log\left(\frac{K_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}}\right)$$

$$2 \cdot (-\log(s)) = -\log(K_s) - \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}) - (-\log(K_{A2}))$$

En utilisant les définitions $ps = -\log(s)$, $pK_s = -\log(K_s)$, $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ et $pK_{A2} = -\log(K_{A2})$, on obtient :

$$2 \cdot ps = pK_s + \text{pH} - pK_{A2}$$

Finalement :

$$ps = \frac{1}{2}(pK_s - pK_{A2} + \text{pH})$$

Application numérique

Avec les données fournies :

- $pK_s = 8,4$ (car $K_s = 10^{-8,4}$)
- $pK_{A2} \approx 10,3$ (déterminé par lecture graphique)

L'expression numérique simplifiée est : $ps \approx 0,5 \cdot pH - 0,95$

On observe bien sur la **figure 6** que dans la zone de pH concernée, la courbe est une droite de pente positive 0,5.

Q43. Cohérence avec la figure 6

Pour vérifier la cohérence, nous comparons la courbe à **298 K** de la **figure 7** avec celle de la **figure 6** :

- À **pH = 7,0** : Sur la figure 7, le ps est d'environ **2,5**. Sur la figure 6, à ce même pH, on retrouve bien une valeur de ps proche de 2,5.
- À **pH = 9,0** : Sur la figure 7, le ps est d'environ **3,5**. Sur la figure 6, la courbe passe également par ce point.
- **Pente** : La courbe à 298 K présente une allure linéaire entre pH 7,4 et 9,3 avec une pente positive, ce qui est parfaitement cohérent avec l'expression $ps = 0,5 \cdot pH - 0,95$ établie précédemment.

Q44. Évolution du dépôt de calcaire avec le pH

Dans la cuve d'un chauffe-eau, le dépôt de calcaire (tartre) correspond à la précipitation du carbonate de calcium solide $CaCO_{3(s)}$.

- D'après les figures 6 et 7, lorsque le **pH augmente**, le **ps augmente**.
- Comme $ps = -\log(s)$, une augmentation du ps signifie une **diminution de la solubilité s**.
- Si la solubilité diminue, le carbonate de calcium peut moins rester dissous dans l'eau.

Conclusion : Lorsque le pH augmente, la formation du dépôt de calcaire s'accroît (elle est favorisée) car le solide devient moins soluble dans le milieu.

Q45. Choix de la solution pour le nettoyage

Pour nettoyer le dépôt de calcaire ($CaCO_{3(s)}$), il faut utiliser une **solution acide**.

Justification :

- D'après le graphe de la **figure 6**, le ps diminue lorsque le pH diminue.
- Comme $ps = -\log(s)$, une diminution du ps correspond à une **augmentation de la solubilité s**.

- En milieu acide (pH faible), la solubilité du carbonate de calcium est beaucoup plus élevée, ce qui permet de dissoudre le tartre solide pour l'éliminer.
- Chimiquement, l'apport d'ions H_3O^+ consomme les ions carbonate CO_3^{2-} pour former HCO_3^- (puis CO_2), ce qui déplace l'équilibre de dissolution vers la droite selon le principe de Le Chatelier.

Q46. Évolution du dépôt avec la température

Dans la cuve d'un chauffe-eau, le dépôt de calcaire **augmente** lorsque la température augmente.

Justification :

- En observant la **figure 7**, à un pH donné (par exemple pH = 8,0), le ps est plus élevé à **323 K** (environ 4,0) qu'à **273 K** (environ 2,7).
- Une augmentation de la température entraîne donc une **augmentation du ps**.
- Cela signifie que la **solubilité s diminue** quand l'eau chauffe.
- Le carbonate de calcium étant moins soluble à chaud, il précipite davantage sous forme de tartre sur les parois et la résistance.

PROBLEME 2

Q 60. Rôle du milieu poreux

Dans une cellule de batterie, le milieu poreux (souvent appelé **séparateur**) remplit deux fonctions essentielles :

- Il empêche le contact direct entre l'anode et la cathode et ferme le circuit.
- Sa structure poreuse permet le passage des ions (ici les ions Li^+) à travers l'électrolyte pour assurer la circulation du courant à l'intérieur de la cellule.

Q61. Attribution des noms d'anode et de cathode

L'attribution dépend du sens de la réaction chimique (décharge ou charge). Par convention, lors de la **décharge** (utilisation du véhicule) :

- **L'anode** est l'électrode où se produit l'**oxydation** (perte d'électrons). Dans une batterie Li-ion, c'est l'électrode de carbone (graphite) où le lithium inséré libère des électrons
- **La cathode** est l'électrode où se produit la **réduction** (gain d'électrons). C'est l'électrode contenant l'oxyde de cobalt où les ions Li^+ s'insèrent en captant des électrons

Q62. Équation-bilan de fonctionnement d'une cellule

électrode positive : cathode $\text{CoO}_{2(s)} + \text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_{2(s)}$

électrode négative anode $\text{LiC}_{6(s)} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + 6\text{C}_{(s)} + e^-$

Le fonctionnement repose sur l'échange d'ions lithium entre le graphite (C) et l'oxyde de cobalt (LiCoO₂). L'équation-bilan simplifiée peut s'écrire : $\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$

Couple de l'électrode au cobalt

Le couple est CoO_{2(s)}/LiCoO_{2(s)} avec un potentiel standard $E_1^\circ = 0,65 \text{ V}$. L'expression du potentiel devient : $E_1 = 0,65 + 0,06 \log([\text{Li}^+])$

Couple de l'électrode au graphite

Le couple est Li⁺/LiC₆ avec un potentiel standard $E_2^\circ = -3,05 \text{ V}$

L'expression du potentiel devient : $E_2 = -3,05 + 0,06 \log([\text{Li}^+])$

Q64. Calcul des tensions à vide (U et Ubat)

Tension à vide d'une cellule (U) : La tension à vide (ou force électromotrice) d'une cellule est la différence entre les potentiels des deux électrodes : $U = E_+ - E_-$

D'après les expressions de la question précédente (Q63) :

$$U = (0,65 + 0,06 \log[\text{Li}^+]) - (-3,05 + 0,06 \log[\text{Li}^+])$$

Les termes en $\log[\text{Li}^+]$ s'annulent. On obtient : $U = 0,65 - (-3,05) = 3,70 \text{ V}$

Tension à vide de la batterie (Ubat) : Le Document 4 précise que les cellules sont associées en série . Le Tableau 4 indique qu'il y a **100 cellules** .

$$U_{\text{bat}} = N_{\text{cellules}} \times U = 100 \times 3,70 = 370 \text{ V}$$

Q65. Intensité du courant et durée de décharge

Pour la suite, l'énoncé impose d'utiliser $U_{\text{bat}} = 400 \text{ V}$. La puissance délivrée est $P = 20 \text{ kW} = 20000 \text{ W}$.

Intensité du courant (I_{bat}) : En utilisant la relation $P = U_{\text{bat}} \times I_{\text{bat}}$, on a :

$$I_{\text{bat}} = \frac{P}{U_{\text{bat}}} = \frac{20000}{400} = 50 \text{ A}$$

Durée de décharge totale (Δt): il faut d'abord calculer la capacité totale de la batterie (Q).

- Masse de lithium par cellule = 42g .
- Nombre de moles de Li par cellule : $n_{\text{Li}} = m / M_{\text{Li}}$. (Avec $M_{\text{Li}} \approx 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Quantité d'électricité par cellule : $q = n_{\text{Li}} \times F$ (où $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Comme les cellules sont **en série**, la capacité de la batterie Q_{bat} est égale à la capacité d'une seule cellule q .

le même courant I traverse toutes les cellules en même temps, elles se déchargent toutes de la même quantité de charges simultanément. Ce qui change vraiment, c'est la tension

Si la capacité Q reste la même, l'intérêt de mettre les cellules en série est d'augmenter la tension .

- $n_{Li} = 6,942 \approx 6,09 \text{ mol}$.
- $Q_{bat} = 6,09 \times 96500 \approx 587685 \text{ C}$.
- Converti en Ampères-heures : $Q_{bat} \approx \frac{587685}{1600} \approx 163 \text{ Ah}$.

La durée de décharge est $\Delta t = \frac{Q_{bat}}{I_{bat}} = \frac{163}{50} = 3,26 \text{ h}$.

Q66. Distance totale sur la durée de vie

Distance pour un cycle : À une vitesse $v_0 = 100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, la distance parcourue lors d'une décharge totale est : $d_{cycle} = v_0 \times \Delta t = 100 \times 3,26 = 326 \text{ km}$

Distance totale :

Le Tableau 4 indique un nombre maximal de **1 000 cycles** : $D_{totale} = 1000 \times 326 = 326\,000 \text{ km}$.

Les difficultés Analyse pour un profil "TSI Moyen"

1. Problème 1 : Les points de blocage possibles

- **Q34 (Lewis HCO_3^-) :** C'est une question qui peut faire perdre du temps si l'étudiant hésite sur la position de la charge négative ou la règle de l'octet pour le Carbone.
- **Q41/Q42 (Démonstration du ps) :** C'est le cœur technique du sujet. Un étudiant moyen peut s'emmêler les pinceaux dans les approximations (négliger certaines espèces devant d'autres selon le pH).
- **Q44 à Q46 (Interprétation) :** Ces questions sont qualitatives. Elles demandent de comprendre que si ps augmente, s diminue (donc plus de calcaire). Si l'étudiant confond les deux, il répond l'inverse.

2. Problème 2 : La partie "Énergie"

- **Q64 (Tension) :** Le calcul de la tension à vide ($U = E_{cat} - E_{an}$) est simple, mais l'application à la batterie (100 cellules en série) est un piège classique pour les étourdis.
- **Q65/Q66 :** Ces questions demandent de manipuler les unités (W, kW, km/h, C, Ah). C'est souvent là que les étudiants perdent du temps à cause de conversions d'unités fastidieuses.

Conclusion

Le sujet est **bien calibré pour 2 heures**.

Un étudiant **moyen** finira tout juste ou laissera les deux dernières questions de calcul de distance.

Un étudiant **lent** sera pénalisé sur la partie "Batterie" car il passera trop de temps à justifier les courbes de pH du premier problème.

Conseil : Si c'est pour un entraînement, insistez sur la rapidité des premières questions (Q33, Q35, Q39, Q60) qui sont des points de cours "gratuits" à traiter en moins de 2 minutes chacune.

Estimation du temps de composition

Section	Questions	Temps estimé
Problème 1 (Calcaire)	Q33 à Q38	25 - 30 min
	Q39 à Q46	35 - 40 min
Problème 2 (Batteries)	Q60 à Q64	20 - 25 min
	Q65 à Q66	20 - 25 min
Total estimé		~1h50 à 2h00

Barème (+ 2,5 cadeau).


Partie 2 : Batteries Lithium-Ion (10 points)

Cette partie évalue l'électrochimie et l'application des concepts au bilan énergétique d'un véhicule.

Question	Compétence évaluée	Barème
Q60	Rôle du milieu poreux (conduction ionique / séparation électronique).	0,5 pt
Q61	Justification anode/cathode selon le mode (décharge/pile).	1,0 pt
Q62	Équation-bilan de fonctionnement d'une cellule.	1,0 pt
Q63	Expression des potentiels (Loi de Nernst simplifiée).	0,5 pt
Q64	Calcul de la tension U (cellule) et U_{bat} (batterie avec 100 cellules).	1,0 pt
Q65	Calcul de I_{bat} ($P = U \cdot I$) et durée de décharge totale Δt .	2,0 pts
Q66	Calcul de la distance totale sur la durée de vie (Cycles \times Distance/cycle).	2,0 pts

Partie 1 : Problème de calcaire (10 points)

Cette partie évalue la structure de la matière, les équilibres acido-basiques et la solubilité.

Question	Compétence évaluée	Barème
Q33	Configurations électroniques et électrons de valence (H, C, O). 	1,5 pt
Q34	Représentation de Lewis de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .	1 pt bonus
Q35	Définition de K_A et relation $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$.	1 pt
Q36	Attribution des courbes (a), (b), (c) du diagramme de distribution.	1,0 pt
Q37	Détermination graphique de $pK_{A1} \approx 6,4$ et $pK_{A2} \approx 10,3$.	0,5 pt
Q38	Identification de l'espèce majoritaire (HCO_3^-) pour $7,4 < pH < 9,3$.	0,5 pt
Q39	Équation de dissolution de $\text{CaCO}_3(s)$.	0,5 pt
Q40	Expression du produit de solubilité K_s .	0,5 pt
Q41	Justification de l'approximation de la solubilité s selon le pH.	1,0 pt
Q42	Établissement de la fonction $ps = f(pH)$ (aspect théorique).	1,0 pt bonus
Q43	Vérification de la cohérence entre les figures 6 et 7.	0,5 pt
Q44	Évolution du dépôt de calcaire avec l'augmentation du pH (justification).	1,0 pt
Q45	Choix d'une solution acide pour le nettoyage (justification chimique).	0,5 pt
Q46	Effet de la température sur le dépôt (interprétation de la figure 7).	1,0 pt

