

Chimie

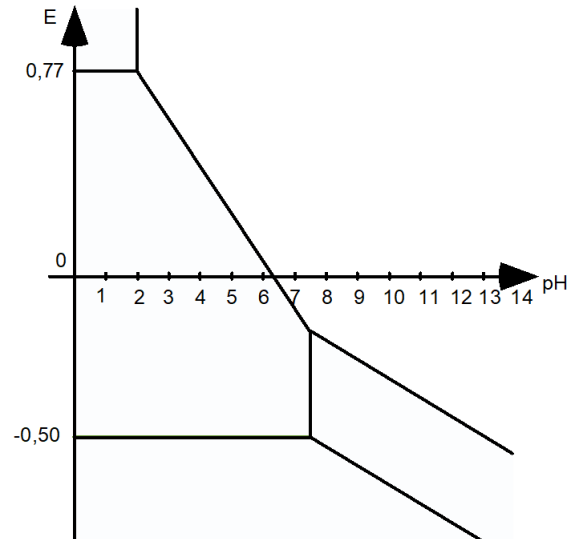
En 2024, Alban BURLET et Benjamin MARELILLE ont eu à CCINP un exercice très proche du TP de calorimétrie réalisé pendant l'année : en enregistrant l'évolution de la température de l'eau dans un calorimètre à mesure qu'on y dissout du chlorure de potassium, on peut déterminer l'enthalpie standard de réaction de la réaction de dissolution du sel dans l'eau. Et il y a d'abord une expérience préliminaire pour déterminer la valeur en eau du calorimètre. Malheureusement, je ne suis pas parvenu à reconstituer l'énoncé. Mais je vous invite à regarder de près ce qu'on avait fait en TP.

CH-1: Protection du cuivre par le fer (Clotilde DELPLANQUE CCINP 2025)

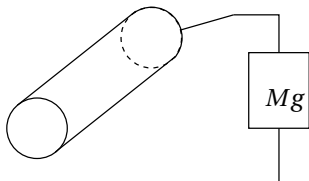
On cherche à protéger un morceau de cuivre par un morceau de fer, les deux étant en contact dans une solution aqueuse acidifiée avec de l'acide chlorhydrique.

Le diagramme potentiel-pH du fer reproduit ci-contre a été tracé pour une concentration de tracé de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Rappeler la formule de l'acide chlorhydrique et donner son schéma de Lewis.
2. Quel est le type de réaction qui se produit dans ce qui est évoqué en préambule?
3. Déterminer le nombre d'oxydation du fer dans Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et les placer dans un diagramme sommairement reproduit au tableau.
4. Déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
5. Déterminer la pente de la frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
6. Etablir l'équation de la réaction évoquée dans le préambule.



CH-2: Utilisation du magnésium (Robin BERTHOD, Nicolas MICHEL, Coline PIRON CCINP 2024, Lou GAUDARD 2023)



Une électrode en magnésium protège une canalisation en fer de la corrosion.

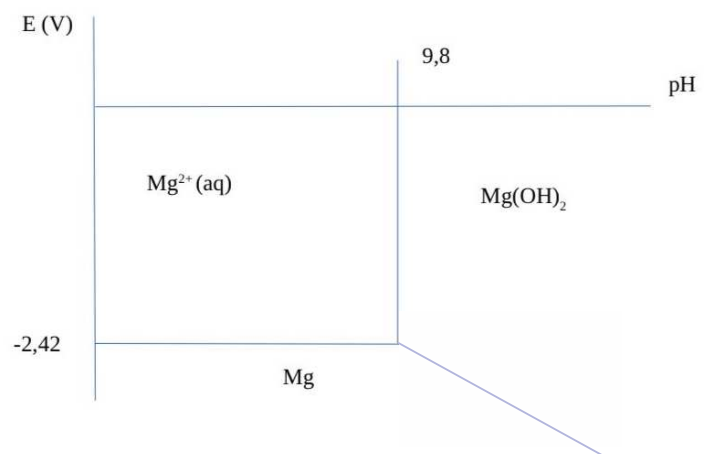
On donne :

Le potentiel normal $E^0(\text{Fe}_2^+/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

$\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

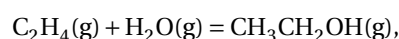
Le diagramme potentiel pH du magnésium est fourni ci-contre, pour une concentration de travail de 0,01 mol par litre :

1. Définir les termes passivation, corrosion et immunité. Identifier chaque terme à la (aux) zone(s) associée(s) du diagramme potentiel-pH.
2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg .
3. Calculer le K_s de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
4. L'électrode de magnésium protège-t-elle la canalisation de la corrosion? Expliquer. Comment se nomme ce mode de protection?



CH-3: Synthèse de l'éthanol (Martin GROSPERRIN CCINP 2024)

On étudie la réaction de formation de l'éthanol gazeux à partir d'éthène et d'eau sous forme gazeuse, sous une pression $P = 70 \text{ bar}$ et une température $T = 500 \text{ K}$:



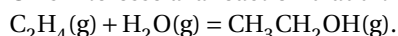
On donne les enthalpies standard de formations et entropies standard des différents composés à 298 K.

	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CH ₂ CH ₂ (g)	52,5	219,3
CH ₃ CH ₂ OH(g)	-234,8	281,6
H ₂ O(g)	-241,8	188,74

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction.
2. Commenter les signes de ces deux grandeurs.
3. Enoncer l'approximation d'Ellingham, puis l'utiliser pour calculer la constante d'équilibre K^0 à 500 K.
4. On introduit l'eau et l'éthène dans des proportions stœchiométriques. Le rendement obtenu est $\alpha = 29\%$. Définir le rendement puis montrer que sa valeur calculée correspond au rendement mesuré.
5. Comment le rendement est-il modifié si on diminue la température, sans changer la pression?
6. Comment le rendement est-il modifié si on diminue la pression, sans changer la température?
7. Pourquoi a-t-on choisi une température de 500 K et une pression de 70 bar?

CH-4: Rendement d'une réaction (Jeanne DUPLAND CCINP 2023)

On s'intéresse à la réaction d'addition d'eau sur l'éthène en phase gazeuse, à $T = 127^\circ\text{C}$, et sous une pression de 1 bar :



On note n_e le nombre de moles initial d'éthène, et n le nombre de moles initial d'eau.

On pose $x = \frac{n}{n_e}$. On prendra numériquement $x = 100$.

Calculer le rendement de cette réaction.

Données

	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ O(g)	CH ₃ CH ₂ OH(g)
$\Delta_f H^0$ en kJ/mol	52,26	-241,8	-235,1
S^0 en J/mol/K	219,6	188,8	282,7

CH-5: Coût massique de fabrication du cuivre par électrolyse (Mina AL QASRANI, Virgile DEMOLY CCINP 2023) (Cet énoncé reprend l'esprit de celui de CCINP mais n'est certainement pas identique, en particulier du point de vue des valeurs numériques)

Pour produire du cuivre par une méthode électrochimique, la dernière étape est l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$). Cette opération est réalisée dans de très grandes cuves. La cathode est en cuivre, de section totale $S_c = 50\text{m}^2$. L'anode est en plomb passivé, de section totale $S_a = 100\text{m}^2$. La densité surfacique de courant dans l'anode est de $100\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Données :

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}; E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V};$$

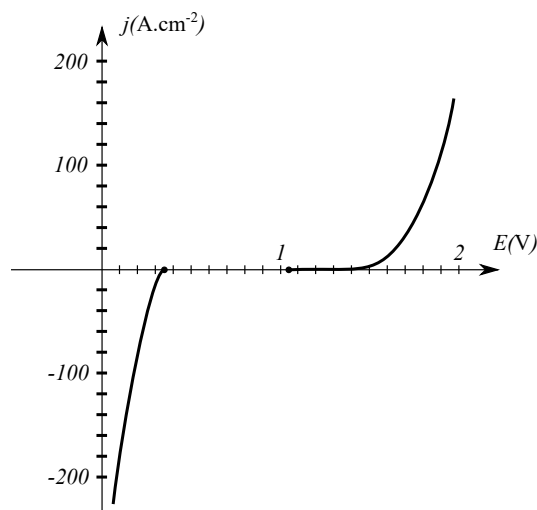
$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V}.$$

$$\text{Masse molaire du cuivre : } M_{\text{Cu}} = 63.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Faraday : } \mathcal{F} = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Prix du kilowattheure d'électricité : } 0,25\text{€}.$$

Question : Evaluer le coût de production d'un kilogramme de cuivre.



CH-6: Cuisson des pâtes au sommet du Mont-Blanc (LSL CCINP 2021)

Sur un sachet de pâtes, on peut lire que le temps de cuisson, une fois l'eau bouillante, est de 10 minutes. Ceci est vrai au niveau de la mer.

Que devient ce temps de cuisson au sommet du Mont Blanc?

Données :

$$- R = 8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$- M_{\text{air}} = 29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$- g = 9,81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}.$$

On considère que les pâtes sont cuites lorsque 95% de l'amidon initial est gélifié.

La cinétique de la réaction est d'ordre 1. Son énergie d'activation est $E_A = 100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On donne la loi de la température atmosphérique en fonction de l'altitude :

$$T(h) = b + ah = 288 - 6,5 \times 10^{-3}h.$$

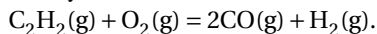
On donne aussi la formule de Rankine, qui évalue de façon approximative la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température absolue T , dans une plage de température allant de 300 K à 400 K :

$$P_{sat} = P_0 \times \exp\left(13,7 - \frac{5120}{T}\right)$$

avec $P_0 = 1 \text{ bar}$.

CH-7: Chalumeau oxygène - acétylène (Clément DUPIN, Maxime MOLLET CCINP 2023)

Le chalumeau est un outil employé pour la découpe ou la soudure thermique de pièces de métal. La source de chaleur est obtenue par la combustion d'un mélange de gaz. Dans le cas d'un chalumeau oxyacétylénique, les gaz utilisés sont le dioxygène pur et l'acétylène :



La combustion dégage une énergie importante (du fait de la triple liaison carbone-carbone et de l'efficacité de l'oxycombustion). La température de la flamme peut atteindre 3 105 °C.

Question : Commenter la température de flamme indiquée, et justifier l'utilisation d'une bouteille d'oxygène.

question bonus : sachant que le cuivre fond à environ 1000 °C , le cuivre qu'on veut souder avec le chalumeau va-t-il fondre?

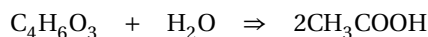
Données

	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ en kJ/mol	226,81		-110,58	
c_p^0 en J/mol/K	44,0	28,8	29,2	29,4



CH-8: RPAC (CCS 2023)

On étudie la réaction chimique, entre l'eau et l'anhydride acétique qui donne de l'acide éthanoïque :



que l'on effectue dans un réacteur de type RPAC, en régime permanent à débit volumique constant. On note A l'anhydride acétique, l'eau est introduite en large excès.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, la constante de vitesse est $k = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, les débits volumiques d'entrée et de sortie sont $D_{ve} = D_{vs} = 0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. On suppose tout d'abord que la réaction est isotherme, de sorte que $T_s = T_e$.

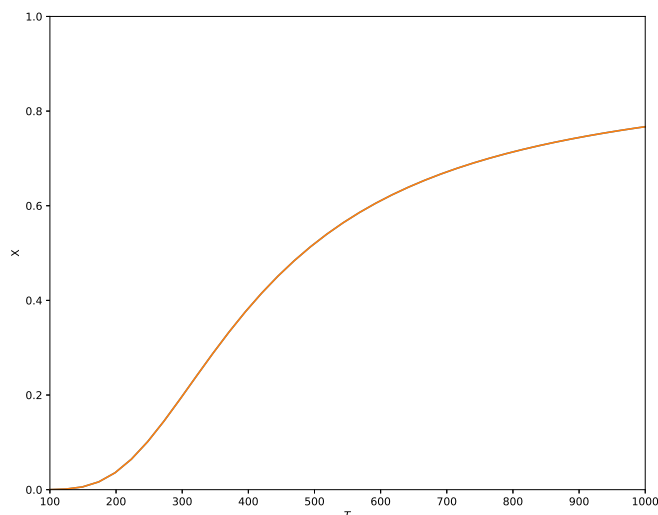
1. Montrer que le taux de conversion X en A vérifie :

$$X = \frac{k\tau}{1 + k\tau}.$$

À quelle condition la réaction est-elle efficace?

2. On souhaite avoir un taux de transformation de 97%, quel doit être le volume du réacteur?

3. On suppose désormais que la température varie. Justifier l'allure du graphe représentant X en fonction de T_s .



4. Le réacteur est adiabatique. Établir une relation entre T_s , T_e et X issue d'un bilan d'énergie. En déduire une construction du point de fonctionnement du réacteur.

Données, à 298 K :

	$C_4H_6O_3$	CH_3COOH	H_2O
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-625,2	-432,8	-285,8

CH-9: Pile à combustible (Amélie MÔME CCINP 2022)

Une pile à combustible est un générateur électrochimique produisant une tension électrique grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple le dihydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air. Elle est distincte de la pile électrique, qui fonctionne également par réaction d'oxydoréduction, mais qui est constituée d'empilements de métaux.

Si d'autres combinaisons sont possibles, la pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile dihydrogène-dioxygène ou dihydrogène-air.

Le fonctionnement d'une pile dihydrogène-dioxygène est particulièrement propre puisqu'il ne produit que de l'eau.

Les types de piles à combustible les plus connus sont la pile à membrane échangeuse de protons et la pile à oxyde solide.

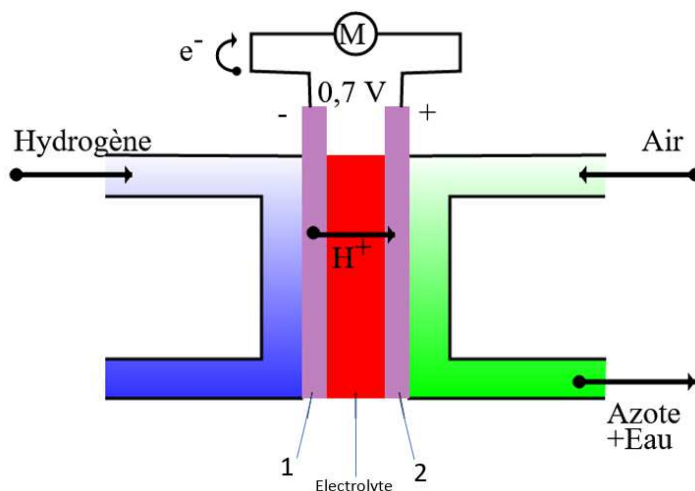
Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons comporte :

- deux plaques bipolaires, une pour distribuer l'hydrogène, une autre pour distribuer l'oxygène et évacuer l'eau;
- deux électrodes : une anode et une cathode pour faire circuler le courant électrique (électrons);
- une membrane échangeuse de protons faisant fonction d'électrolyte : elle bloque le passage des électrons et laisse passer les ions H^+ ;
- des catalyseurs (platine) qui accélèrent les réactions entre les gaz.

L'hydrogène sous forme diatomique (dihydrogène) entre par la plaque bipolaire à gauche sur la figure.

Arrivé à l'anode, il se dissocie en ions (H^+) et en électrons. Les ions traversent alors la membrane, mais les électrons, bloqués, sont contraints d'emprunter un circuit extérieur, ce qui va engendrer un courant électrique.

À la cathode, les ions (H^+) réagissent avec du dioxygène (pur ou provenant de l'air) pour former de l'eau. L'eau et le dioxygène passent par la plaque bipolaire droite.



1. Ecrire les demi-réactions de cette pile à combustible
2. Exprimer la tension à vide de la pile. Effectuer l'application numérique pour une température de 70 °C et une pression partielle de 1,0 bar, aussi bien pour le dioxygène que pour le dihydrogène.
3. La valeur trouvée est-elle identique à celle de la figure? Si non, pour quelle(s) raison(s)?
4. La pile débite un courant de 1,0 A. Quel est le débit molaire de dihydrogène?
5. On veut obtenir une tension de 300 V. Faut-il mettre des piles à combustible en série ou en parallèle?
6. Pour cette tension de 300 V, la puissance délivrée est de 3,0 kW. Quel est le débit molaire en dihydrogène?

CH-10: Enlèvement de la rouille par électrolyse (Max POULHES CCP 2018)

Un objet en fer est recouvert d'une croûte après avoir séjourné dans l'Océan. Afin de faire éclater la croûte, on réalise une électrolyse dans laquelle l'objet en fer est l'une des deux électrodes, l'autre étant en graphite. La solution électrolytique est de l'eau salée. L'objectif est de créer un dégagement gazeux pour retirer la croûte.

1. L'objet à restaurer est-il la cathode? l'anode? Faire un schéma du montage.
 2. Pour identifier les demi-réactions qui interviennent, on place dans la solution de la phénolphthaléine, et de l'hexacyanoferrate III de potassium. Quelles colorations vont apparaître, et où? Quels sont les gaz qui se dégagent? où?
 3. Quelles précautions faut-il prendre avec les gaz produits?
- Si l'électrolyse dure 200 heures, avec un courant de 9,0 A, quelle masse de gaz produit-on?

CH-11: Indium Thallium (Louane SALVI CCINP 2021)

On donne pour ces deux éléments les potentiels standards d'oxydo-réduction à pH = 0 :

$$E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = -0.44\text{V} \text{ et } E^0(\text{In}^+/\text{In}) = -0.13\text{V};$$

$$E^0(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1.26\text{V} \text{ et } E^0(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0.34\text{V}.$$

1. Thermodynamiquement, y a-t-il une espèce qui doit se dismuter? si oui, laquelle?
 2. Les diagrammes potentiel-pH de ces deux éléments pour la concentration totale $c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont donnés ci-dessous, sachant que les ions M^{3+} (où M = In ou Tl) forment un hydroxyde $M(\text{OH})_3$ solide.
- Identifier les diagrammes ci-après et indiquer le nom des espèces dans chacun des domaines.

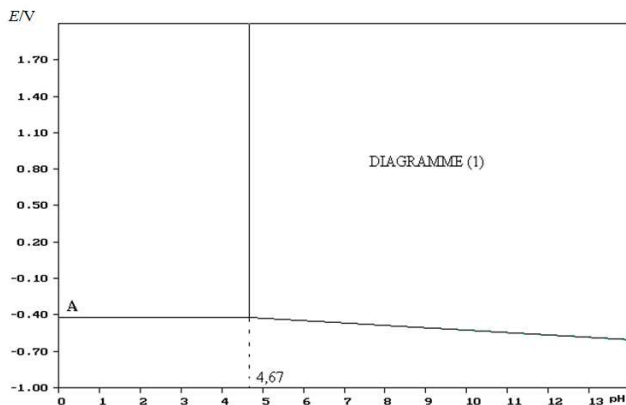


FIGURE 1 – diagramme (1)

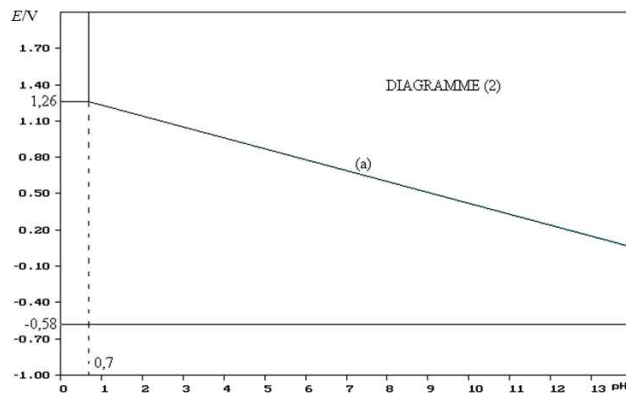


FIGURE 2 – diagramme (2)

3. A l'aide du diagramme (1) calculer le produit de solubilité de $M(OH)_3(s)$ pour le métal M concerné.
4. Calculer la valeur du potentiel au point A sur le diagramme (1).
5. Dans le diagramme (2), calculer la pente de la droite (a).

CH-12: Mise en équation du palier de diffusion (Thomas MIGOT et Thomas FOLCO CCP 2018)

On procède à une électrolyse avec une électrode constituée de métal noté A . L'électrode est un cylindre circulaire de rayon R , plongé d'une hauteur H dans une solution contenant des ions A^{2+} . On suppose que $H \gg R$. On étudie la diffusion de ces ions dans la solution, afin de prévoir le phénomène de saturation en courant dû à un palier de diffusion. À l'interface entre l'électrode et la solution, on a la réaction : $A^{2+} + 2e^- \rightarrow A$.

1. L'électrode est-elle la cathode? l'anode? Faire un schéma du montage.

2. Étude expérimentale :

on observe que, dans une couche cylindrique d'épaisseur r_0 autour de l'électrode (entre $r = R$ et $r = R + r_0$), la concentration $C(r)$ d'ions A^{2+} varie linéairement. On donne $C(R) = C_e$ et $C(R + r_0) = C_s$.

Au-delà de $R + r_0$, la concentration est uniforme. Exprimer C en fonction de r et en tracer l'allure.

Pourquoi C est-elle plus petite à proximité de l'électrode?

3. Étude théorique :

Rappeler la loi de Fick.

On donne : $\frac{dC}{dr} = \frac{-\phi(r)}{2\pi DrH}$, en notant D la constante de diffusion et $\phi(r)$ le nombre d'ions sortant par seconde, de façon axifuge, à travers le cylindre de hauteur H et de rayon r . Justifier cette formule.

Comment varie $\phi(r)$ en fonction de r ? Justifier.

En déduire $C(r)$.

4. Le modèle théorique correspond-il au modèle expérimental? Justifier.

CH-13: A propos d'uranium (Bertrand TURCK CCP 2018)

Un texte introductif parlait de l'uranium, de façon générale. Les deux principaux isotopes sont, U^{235} et U^{238} . Son numéro atomique est $Z = 92$.

1. Rappeler les règles de Klechkowski, Hund et Pauli.

2. La configuration électronique de l'uranium à l'état fondamental est :

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10}, 6p^6, 7s^2, 5f^3, 6d^1$, ou plutôt

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 5f^3, 6s^2, 6p^6, 6d^1, 7s^2$. Est-ce en accord avec ces règles?

3. UO_2 cristallise selon la structure suivante : les cations forment un réseau cubique faces centrées, et les anions occupent la totalité des sites tétraédriques. Représenter la maille puis déterminer la coordinence cation-anion et anion-cation.

4. Ensuite, question de thermochimie : calcul de constante d'équilibre, puis influence d'une augmentation de température, puis de pression.

CH-14: Batterie d'accumulateur au plomb (Jérémy ROBERT Centrale 2017)

On étudie quelques aspects des accumulateurs au plomb (il y avait 3 documents : l'un expliquant ce qu'est une pile, ce qu'est une batterie d'accumulateurs; un décrivant les accus au plomb; et enfin un sous forme de fichier pdf sur un ordinateur, donnant des valeurs numériques).

Dans un accu au plomb, il y a 6 cellules en série. Chaque cellule est constituée d'une plaque de plomb spongieux (Pb) et d'une plaque de dioxyde de plomb (PbO_2) plongées dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4).

On considère une batterie de capacité maximale 100 Ah, supportant un courant maximal de 400 A, et de résistance interne 4.0 m Ω .

On donne les potentiels standard à pH=0 : $E^0(PbO_2/PbSO_4) = 1.62V$; $E^0(PbSO_4/Pb) = -0.45V$; $E^0(H^+/H_2O) = 0.00V$.

Les deux pK_a de l'acide sulfurique ont pour valeurs $pK_{a1} = -3,0$ pour H_2SO_4/HSO_4^- et $pK_{a2} = 1,9$ pour HSO_4^-/SO_4^{2-} .

L'électrolyte est une solution aqueuse de H_2SO_4 , dont on rappelle que, lorsque l'on l'introduit dans l'eau, il se transforme en HSO_4^- et H^+ . La solution d'acide sulfurique est de concentration $c_0 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Donner le diagramme de prédominance de H_2SO_4 , HSO_4^- et SO_4^{2-} . Donner à l'équilibre les concentrations en HSO_4^- et H^+ . Combien vaut le pH ?
2. Donner la réaction bilan de l'accumulateur au plomb, pour la décharge puis pour la recharge. Calculer la fém théorique à vide. On mesure expérimentalement une tension de 10,7 V aux bornes de l'accu, à vide; justifier la présence de surtensions au démarrage, et donner la valeur de cette surtension totale (c'est-à-dire $\eta_{a0} - \eta_{c0}$).
3. Si la batterie a été chargée à sa capacité maximale et si on utilise le courant maximal, quelle est la masse d'eau produite pendant la phase de décharge
4. Lors de la phase de charge, il apparaît au bout d'un certain des dégagements gazeux. Expliquer.

CH-15: Ciment industriel (Pierre GRANDCLEMENT CCP 2017)

On étudie quelques aspects de la chimie cimentière. L'élaboration des ciments se fait dans un four à partir d'un mélange de 80% de calcaire CaCO_3 et de 20% d'argile, qu'on considère comme un mélange composé d'alumine Al_2O_3 et de silice SiO_2 . Le composé majoritaire obtenu est Ca_3SiO_5 (noté par les cimentiers C3S). On donne $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de réaction notée (1) conduisant notamment à la formation de Ca_3SiO_5 solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel sous produit apparaît-il (il s'agit d'un corps pur composé)?
2. On donne ci-dessous les valeurs des enthalpies standard de formation à 298 K. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^0$ de la réaction (1) à 298 K. Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre de cette réaction? Justifier la réponse.
3. Calculer la chaleur qu'il faut fournir à pression constante et température constante ($P = 1.0 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$) à une tonne de calcaire $\text{CaCO}_3(\text{s})$ pour le transformer, par la réaction (1), en $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$. Calculer la masse de $\text{CO}_2(\text{g})$ ainsi produite.
4. Pour alimenter le four, l'énergie est apportée par la combustion du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ avec $\text{O}_2(\text{g})$. Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$, à la pression P^0 ? On donne l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, écrite avec un coefficient stœchiométrique de -1 pour $\text{CH}_4(\text{g})$: $\Delta_r H_2^0 = -690 \text{ kJ mol}^{-1}$.
5. Quelle masse de dioxyde de carbone est ainsi produite? Dans le contexte actuel, quel commentaire pouvez-vous faire sur l'industrie cimentière?

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ en kJ/mol	-1206	-910,0	-2876	-393,1

CH-16: Protection de l'acier par l'étain (Pauline VIRLOGEUX CCP 2015)

On s'intéresse à la protection d'une boîte de conserve en fer par de l'étain. La boîte est un cylindre circulaire de rayon $a = 5.0 \text{ cm}$, de hauteur $h = 12 \text{ cm}$. On donne le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe : $E_1^0 = -0.44 \text{ V}$, et du couple Sn^{2+}/Sn : $E_2^0 = -0.14 \text{ V}$. Les surtensions au démarrage sur l'étain sont de -1.0 V pour $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, 1.0 V pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Le couple Sn^{2+}/Sn est rapide. On effectue un dépôt d'étain d'épaisseur $1.0 \mu\text{m}$ sur la boîte de conserve (face intérieure et face extérieure), en réalisant une électrolyse dont une des deux électrodes est la boîte, et l'autre est en étain. La solution électrolytique est du sulfate d'étain $\text{Sn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$. Les ions sulfate sont électro-inertes. La masse molaire de l'étain est $M = 119 \text{ g mol}^{-1}$, et la masse volumique $\mu = 7.3 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. On rappelle que le Faraday vaut $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

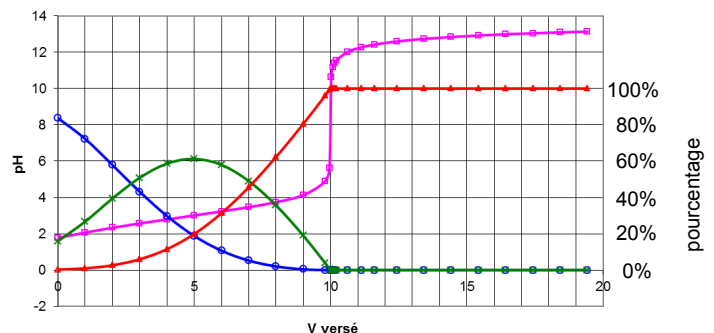
Le courant d'électrolyse est $I = 2.0 \text{ A}$.

1. Calculer la masse m d'étain nécessaire au revêtement.
2. Quelle doit être la durée de l'électrolyse?
3. Évaluer l'ordre de grandeur de la puissance électrique que l'on doit fournir à l'électrolyseur.

CH-17: Jus de raisin

On considère l'acide du raisin. C'est un diacide organique, que l'on notera AH_2 . On en dose 50 mL par de la soude de concentration 1.0 mol L^{-1} .

1. Définir sur le graphe ci-contre quelle est la courbe correspondant au pH et quelles sont celles correspondant aux pourcentages en H_2A , HA^- et A^{2-} .
2. Déterminer graphiquement les deux $\text{p}K_a$.
3. Quelle est la particularité du graphe, du point de vue des sauts de pH?
4. Quelle était la concentration initiale en diacide?



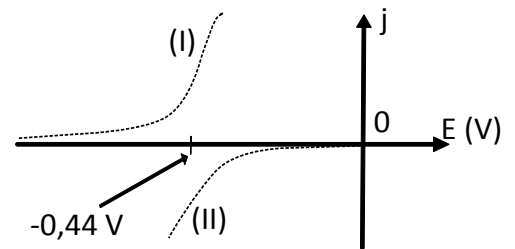
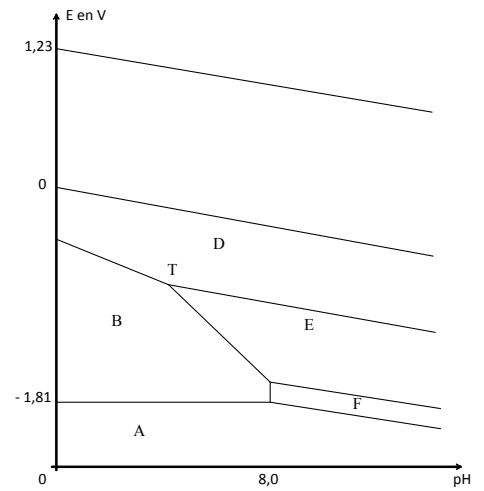
CH-18: Corrosion titane (Mylène MAUGAIN CCP 2015)

On considère le diagramme potentiel-pH du Titane apparaissant sur la première figure ci-contre. Les espèces prises en compte sont : Ti(s) , TiO(s) , $\text{TiO}_2(\text{s})$, $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$. La concentration totale maximale en espèces dissoutes est prise égale $1.0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.

1. Pourquoi choisir une telle concentration?
2. Attribuer à chaque espèce le domaine qui lui convient en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.
3. Repérer les domaines de passivité, immunité et corrosion.
4. Connaissant les coordonnées du point T ($\text{pH}_T = 4,0$; $E_T = -0,8\text{V}$), déterminer le potentiel standard E^0 du couple D/B. On prendra $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06\text{V}$.
5. D'un point de vue thermodynamique, quelle réaction peut se produire a priori lorsqu'une électrode de titane est plongée dans une solution aqueuse acide ($\text{pH}=0$) aérée? Même question dans une solution désaérée.

On donne les courbes courant-potential de la seconde figure ci-contre. Une électrode en titane plonge dans une solution désaérée (sans dioxygène dissous) acidifiée à $\text{pH}=0$.

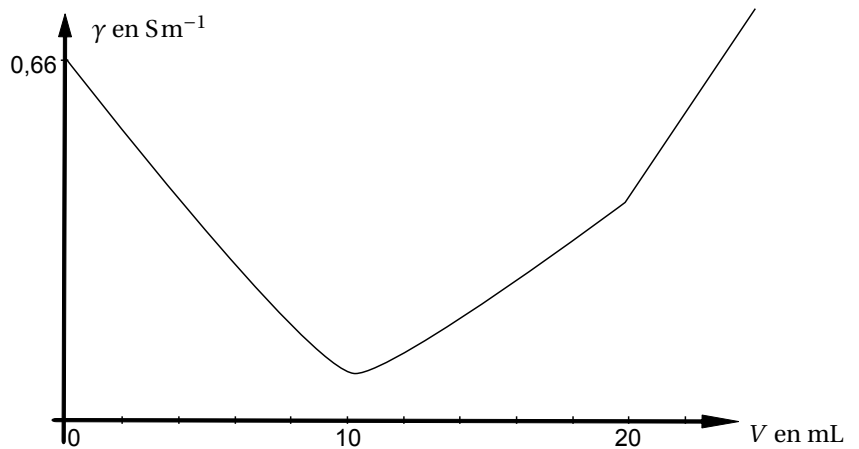
6. Quelles sont les demi-réactions associées aux courbes en pointillés? Si on poursuivait le tracé de la courbe (I) on verrait que celle-ci retombe à 0 pour des potentiels plus élevés. Expliquer.
7. Quelle grandeur chimique peut-on déduire du graphe? En tenant compte de la thermodynamique et de la cinétique, quelle est la réaction globale qui se produit quand on plonge l'électrode de titane dans la solution acide désaérée?



CH-19: Titrage conductimétrique d'acide oxalique (Hugo BOICHAT CCP 2015)

On effectue un dosage conductimétrique de $V_a = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par de la soude. L'acide oxalique est un diacide dont les pK_a sont $pK_{a1} = 1,42$ et $pK_{a2} = 4,30$. La concentration de la soude est $c_b = 0,010 \text{ molL}^{-1}$. On obtient la courbe de dosage ci-dessous.

1. Décrire en quelques mots le principe d'un dosage conductimétrique. Comment est constituée la cellule de mesure? Faire un schéma de principe du montage servant à réaliser le dosage.
2. Sur une échelle de pH, faire apparaître les zones de prédominance des différentes formes acido-basiques associées à l'acide oxalique. D'après la forme de la courbe, sous quelle forme prépondérante se trouve l'acide oxalique avant de verser la soude?
3. Interpréter l'ensemble de la courbe obtenue.
4. Calculer la concentration initiale de l'acide oxalique. Confirmer la forme prépondérante initiale déterminée à la question 2, en calculant le pH de la solution avant ajout de soude.
5. En réalité, la grandeur portée en ordonnée n'est pas exactement la conductivité de la solution mais la "conductivité modifiée", calculée à partir de cette dernière, du volume initial dans le bécher et du volume versé. On effectue cela pour que la courbe présente des portions quasi-rectilignes. Expliquer.



On donne les conductivités molaires des ions :

Ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	HC_2O_4^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\lambda_0 (\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})$	35,0	19,9	5,01	7,42	4,00

CH-20: Pluie acide et zinc (Cécile TOINARD CCP 2015)

Cet exercice porte sur les eaux de pluies. Dans les conditions normales, les eaux de pluies sont légèrement acides. En effet, le dioxyde de carbone se dissout dans les gouttes puis se solvate pour donner l'acide carbonique H_2CO_3 . C'est un diacide dont les pK_a sont $pK_{a1} = 6,3$ et $pK_{a2} = 10$.

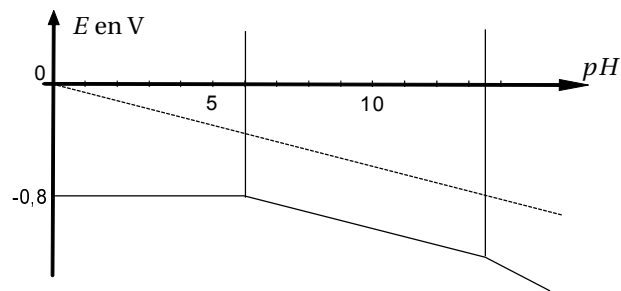
1. Donner le diagramme de prédominance des différentes formes que peut prendre l'acide carbonique en fonction du pH.
2. Dans chaque litre d'eau de pluie, la quantité d'acide carbonique dissous est de l'ordre de $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Quel est alors de pH de l'eau de pluie? Et quelle est l'espèce prédominante?

Du fait de la pollution de l'air par le trioxyde de soufre (produit de l'oxydation du dioxyde) et par les oxydes d'azote, d'autres acides se rajoutent à l'eau de pluie : l'acide nitrique HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4 .

3. Donner les formules de Lewis de HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4 . Les numéros atomiques de S, N et O sont respectivement 16, 7 et 8.

4. On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du zinc. Y placer les espèces Zn(s) , $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})$.

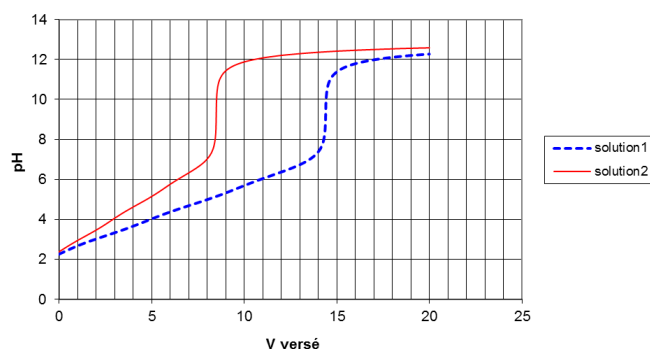
5. Pourquoi le zinc est-il attaqué par des pluies acides? comment s'appelle ce phénomène?



CH-21: Citron pressé

On s'intéresse à une solution de citron pressé (solution 1) et une solution commerciale de citron (solution 2). On les dose toutes les deux par de la soude de concentration $c_0 = 0.1 \text{ molL}^{-1}$. On dilue 10 fois chacune des solutions. Les trois pK_a de l'acide citrique sont : 3,1; 4,8; 6. Le graphe ci-contre a été obtenu pour des volumes $V_1 = 10 \text{ mL}$ et $V_2 = 20 \text{ mL}$ des solutions diluées.

Question préliminaire : Comment obtenir en pratique une solution diluée 10 fois? Dessiner le montage d'un dosage pH-métrique .



- Déterminer les volumes et les pH de l'équivalence. Pourquoi n'y a-t-il qu'un seul saut de pH?
- Déterminer les concentrations c_1 et c_2 des 2 solutions diluées.
- Quelles étaient les concentrations initiales c'_1 et c'_2 des solutions de départ? Pour avoir 1,0 mole d'acide, quel volume faut-il prendre pour chacune des 2 solutions de départ?
- 110 mL de la solution commerciale coûte 1,0 €. Combien coûte une mole d'acide?

CH-22: Spectrocolorimétrie et cinétique KMnO_4 (Tao ARNAUD CCINP 2021)

On considère la réaction : $2\text{MnO}_4^- + 3\text{HCOOH} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. On suppose que la loi de vitesse, dans certaines conditions expérimentales, s'écrit : $v = k[\text{MnO}_4^-]$

- Quelles doivent être ces conditions expérimentales?
- Établir la loi d'évolution de $[\text{MnO}_4^-]$ en fonction du temps. On posera $[\text{MnO}_4^-]_0 = c_0$.
- À l'aide d'un spectrocolorimètre, on relève au cours du temps $\ln(A - A_\infty)$, où A représente l'activité spectrocolorimétrique de la solution (absorbance) à l'instant t (et A_∞ à $t = \infty$) pour une longueur d'onde lumineuse $\lambda = 590 \text{ nm}$. On obtient le graphe ci-contre. À quelle couleur correspond cette longueur d'onde? Pourquoi avoir choisi celle-ci? on rappelle que les ions permanganate sont violets.

4. a. On rappelle la loi de Beer-Lambert : $A = L \sum \epsilon_i c_i$, la somme portant sur tous les solutés. Donner le sens de chacun des paramètres. On se limitera ici à deux solutés : MnO_4^- et MnO_2 .

b. Montrer que $\ln\left(\frac{A(t) - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -2kt$. Est-ce que cela est validé par l'expérience? Déterminer k .

c. Interpréter la loi de Beer-Lambert en faisant le lien avec le cours sur les ondes électromagnétiques se propageant dans un milieu absorbant, avec un nombre d'onde complexe.

