

# Chimie

**CH-1: Protection du cuivre par le fer (Clotilde DELPLANQUE CCINP 2025)** Fait en classe.

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

**CH-3: Synthèse de l'éthanol (Martin GROSERRIN CCINP 2024)** Fait en classe.

**CH-4: Rendement d'une réaction (Jeanne DUPLAND CCINP 2023)** En utilisant les lois de base de la thermochimie, on trouve l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction, l'enthalpie libre standard de réaction, puis la constante d'équilibre :  $K^0 = 0,242$ .

Si on note  $\xi$  l'avancement de la réaction à l'équilibre, le rendement de la réaction est  $\eta = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{n_e}$ .

La loi d'action des masses s'écrit, à l'équilibre, sachant que  $P = P^0$ ,  $K^0 = \frac{\xi(n_e + n - \xi)}{(n_e - \xi)(n - \xi)}$ . Et, puisque  $n = xn_e$ , il vient :

$$K^0 = \frac{\eta(1+x-\eta)}{(1-\eta)(x-\eta)}$$

On obtient une équation du second degré en  $\eta$ , dont une seule des solutions est possible chimiquement,  $\eta = 19\%$ .

**CH-5: Coût massique de fabrication du cuivre par électrolyse (Mina AL QASRANI, Virgile DEMOLY CCINP 2023)** Pour déterminer le coût correspondant à une certaine masse  $m_{Cu}$  de cuivre, il faut déjà chercher quelle est l'énergie électrique  $\mathcal{E}_e$  nécessaire à cela. En régime stationnaire, cette énergie s'obtient en multipliant la puissance électrique  $\mathcal{P}_e$  par la durée  $\Delta t$ .

Et, si on néglige les pertes Joule, la puissance  $\mathcal{P}_e$  se calcule en multipliant la tension  $U$  aux bornes de l'électrolyseur par l'intensité  $I$  du courant qui le parcourt :  $\mathcal{P}_e = UI$ .

Pour connaître la tension  $U$ , il faut trouver les points de fonctionnement sur le graphe fourni :

Puisque la densité de courant anodique est  $j_a = 100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , on lit sur la courbe anodique le potentiel  $E_a = 1.88 \text{ V}$ .

Mais attention, c'est l'intensité du courant qui doit être de même valeur absolue dans l'anode et dans la cathode, pas la densité de courant :  $j_a S_a = |j_c| S_c$ , d'où  $j_c = -\frac{S_a}{S_c} j_a = -200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

On lit alors sur la courbe cathodique le potentiel  $E_c = 0.08 \text{ V}$ .

Comment faire intervenir la masse de cuivre déposés sur la cathode pendant une durée  $dt$ ? La demi-réaction à la cathode est  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ . Quand cette demi-réaction avance de  $d\xi$  moles, la charge qui circule dans les fils est  $\delta q = Idt = 2\mathcal{F}d\xi$ , et il se forme une masse  $\delta m_{Cu} = M_{Cu}d\xi$  de cuivre, d'où :  $Idt = 2\mathcal{F} \frac{\delta m_{Cu}}{M_{Cu}}$ . Et en régime stationnaire, cela donne  $I\Delta t = 2\mathcal{F} \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}$ .

L'énergie électrique dépensée pour produire une masse  $m_{Cu}$  de cuivre est donc  $\mathcal{E}_e = UI\Delta t = 2(E_a - E_c)\mathcal{F} \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}$ .

Enfin, pour connaître le coût  $\mathcal{C}$ , il faut multiplier par le prix (que l'on notera par exemple  $A$  de l'énergie, sans oublier de convertir les kilowattheures en Joule).

Le coût massique est donc  $\frac{\mathcal{C}}{m_{Cu}} = 2A(E_a - E_c) \frac{\mathcal{F}}{M_{Cu}}$ .

Numériquement,  $\frac{\mathcal{C}}{m_{Cu}} = 2 \times \frac{0,25}{1000 \times 3600} (1,88 - 0,08) \frac{96500}{0,0635} = 0,38 \text{ euros} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Cela paraît peu, mais il faudrait ajouter les pertes Joule dans l'électrolyte, et surtout l'extraction du minerai dans les mines, le transport, la purification, la mise en solution, etc.

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

On commence par chercher la température  $T_{air M}$  de l'air en haut du Mont-Blanc : en notant  $h_M$  son altitude,  $T_{air M} = b + ah_M$ . Pour pouvoir déterminer la température d'ébullition de l'eau en haut du Mont-Blanc, il nous faut la pression en haut de celui-ci.

On utilise la relation fondamentale de la statique des fluides :  $\vec{\text{grad}} P = \mu_{air} \vec{g}$ .

On adopte pour l'air le modèle du gaz parfait, d'où  $\mu_{air} = \frac{PM_{air}}{RT}$ . On remplace dans la relation de la statique des fluides, projetée selon ( $Oz$ ), axe vertical ascendant, avec origine à l'altitude de la mer :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{PM_{air}g}{R(b+az)}, \text{ qui donne } \frac{dP}{P} = -\frac{M_{air}gdz}{R(b+az)}, \text{ qui s'intègre en } \ln\left(\frac{P(z)}{P(0)}\right) = -\frac{M_{air}g}{aR} \ln\left(\frac{b+az}{b}\right).$$

$$\text{Finalement, } P(z) = P(0) \left(1 + \frac{a}{b}z\right)^{-\frac{M_{air}g}{aR}}.$$

On prendra dans la suite  $P(0) = P_0 = 1 \text{ bar}$ . L'eau entre en ébullition lorsque sa pression de vapeur saturante atteint la pression de l'air locale. En utilisant la formule de Rankine  $P_{sat} = P_0 \times \exp\left(\alpha - \frac{\beta}{T}\right)$ , on obtient la température  $T_{éb M}$  d'ébullition de l'eau en

haut du Mont-Blanc :  $T_{éb M} = \frac{\beta}{\alpha - \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)}$ , d'où

$$T_{\text{éb } M} = \frac{\beta}{\alpha + \frac{M_{\text{air}} g}{aR} \ln\left(\frac{b+az}{b}\right)}$$

Cette température étant différente de celle d'ébullition,  $T_{\text{éb } 0}$ , au niveau de la mer, la cinétique de la réaction n'aura pas la même constante de vitesse. On rappelle la loi d'Arrhénius :  $k(T) = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ . On en déduit  $\frac{k(T_{\text{éb } M})}{k(T_{\text{éb } 0})} = \exp\left(\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{éb } M}} - \frac{1}{T_{\text{éb } 0}}\right)\right)$ .

La cinétique étant d'ordre 1, en notant  $c(t)$  la concentration en amidon, on a :  $\frac{dc}{dt}(t) = -kc(t)$ , qui conduit à  $c(t) = c(0) \exp(-kt)$ .

Les équations différentielles d'ordre 1 sont bien connues : en notant  $\tau = \frac{1}{k}$  la constante de temps, 95 % de l'amidon a disparu au bout de  $t = 3\tau = \frac{3}{k}$ .

Soit  $\Delta t_0$  le temps de cuisson au niveau de la mer, et  $\Delta t_M$  celui en haut du Mont-blanc. On a donc :

$$\frac{\Delta t_M}{\Delta t_0} = \exp\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{éb } M}} - \frac{1}{T_{\text{éb } 0}}\right)\right). \text{ En définitive, } \Delta t_M = \Delta t_0 \exp\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{\alpha + \frac{M_{\text{air}} g}{aR} \ln\left(\frac{b+az}{b}\right)}{\beta} - \frac{1}{T_{\text{éb } 0}}\right)\right).$$

Numériquement,  $\Delta t_M = 39$  min.

**CH-7: Chalumeau oxygène - acétylène (Clément DUPIN, Maxime MOLLET CCINP 2023)** C'est du classique (température de flamme adiabatique) : en supposant les proportions stœchiométriques et la réaction totale et la transformation adiabatique, on obtient

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0}{2c_p^0(\text{CO}, g) + c_p^0(\text{H}_2, g)}$$

Numériquement, on trouve trop : 5162 °. Cela s'explique par le modèle trop idéalisé.

On prend une bouteille de dioxygène plutôt que l'air car on veut éviter d'avoir trop d'espèces spectatrices qui, par leur présence, font chuter la température.

Oui, le cuivre va fondre, c'est ce qui permettra de souder.

#### CH-8: RPAC (CCS 2023)

1. Cf cours
2.  $V = 2.4 \text{ m}^3$
3. On utilise la loi d'Arrhénius, d'où l'expression de  $X$  en fonction de  $T_s$ , qui correspond bien à la courbe.
4.  $X = \frac{\mu c_p (T_e - T_s)}{\Delta_r H^0 [A]_e}$ , et comme  $\Delta_r H^0 = 45.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ , on obtient une droite de pente négative, d'où le point de fonctionnement unique, donné par l'intersection avec la courbe de l'énoncé.

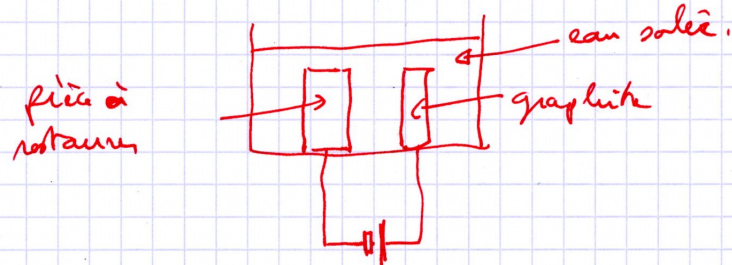
#### CH-9: Pile à combustible (Amélie MÔME CCINP 2022)

1. On écrit chaque demi réaction (oxydation du dihydrogène à gauche, réduction du dioxygène à droite), et on élimine les électrons pour obtenir le bilan :  

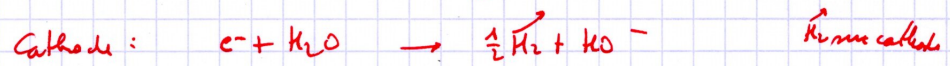
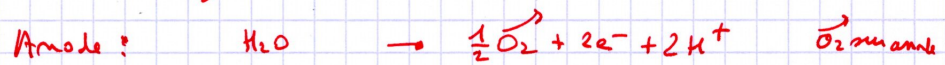
$$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{H}_2\text{O}.$$
2. On écrit les deux relations de Nernst puis on obtient la différence de potentiel, qui se trouve être indépendante du pH :  $U_{\text{vide}} = 1.23 \text{ V}$ .
3. En fait, il existe des surpotentiels au démarrage.
4.  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{I}{2\mathcal{F}} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  de dihydrogène.
5. Il faut 429 éléments en série.
6.  $I = \frac{\mathcal{P}}{U_{\text{tot}}}$ , d'où un débit de  $5.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  de dihydrogène.

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

1°) L'objet à restaurer est la cathode: on ne cherche pas à l'oxyder davantage (le fer se passe mal)



2°) c'est on fait l'électrolyse de l'eau:

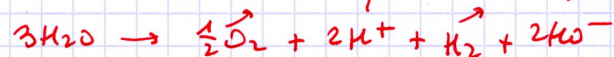


→ apparition de rose sur la cathode ( $\text{HO}^-$ )

Pas de bleu car on n'oxyde pas Fe

3°)  $\text{H}_2$  peut s'enflammer, voire exploser.

Masse de gaz produit: pour  $2\text{e}^-$  qui circulent,



→ pour 1 mole d' $\text{e}^-$ , on a  $\frac{1}{2}$  mole de  $\text{H}_2$  et  $\frac{1}{4}$  de  $\text{O}_2$

Pendant  $dt$ , la charge qui circule est  $dQ = I dt$ , or  $dQ = dS \text{ } \mathcal{F}$

et  ~~$dQ = dS \text{ } \mathcal{F}$~~   $\left. \begin{array}{l} dm_{\text{O}_2} = \frac{1}{4} dS \\ dm_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} dS \end{array} \right\}$

$$M_{\text{O}_2} = \frac{I t}{4 \mathcal{F}} M_{\text{O}_2}$$

$$M_{\text{H}_2} = \frac{I t}{2 \mathcal{F}} M_{\text{H}_2}$$

$$M_{\text{gaz}} = \frac{I t}{4 \mathcal{F}} (M_{\text{O}_2} + 2M_{\text{H}_2})$$

$$= \frac{9 \times 200 \times 3600}{4 \times 96500} \left( \frac{32 + 4}{1000} \right) = 0,60 \text{ kg}$$

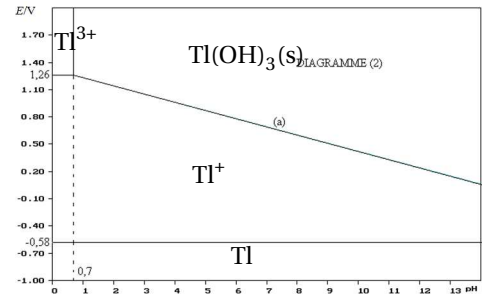
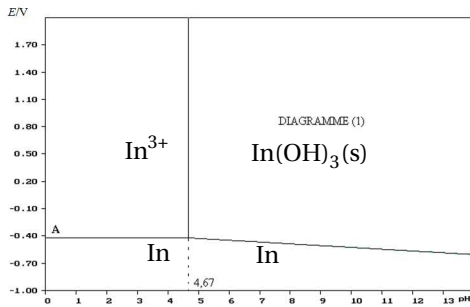
CH-11: Indium Thallium (Louane SALVI CCINP 2021)

1 En plaçant les deux couples de l'indium sur un axe vertical repérant les potentiels standard, on voit que  $\text{In}^+$  est à la fois le meilleur oxydant (dans le couple  $(\text{In}^+/\text{In})$ , qui est situé le plus haut) et le meilleur réducteur (dans le couple  $(\text{In}^{3+}/\text{In}^+)$ , qui est situé

le plus bas).

Thermodynamiquement,  $\text{In}^+$  **doit donc se dismuter**, pour donner  $\text{In}^{3+}$  et  $\text{In}$ .

**2 Le diagramme (1) est nécessairement celui de l'indium**, puisqu'il ne fait apparaître que 3 espèces, en raison de la dismutation évoquée ci-dessus. On peut aussi voir que le diagramme a une frontière à 1.6V, ce qui est une des valeurs de potentiels standard mettant en jeu le thallium. 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  $\text{M}^{3+}$  (où  $\text{M} = \text{In}$  ou  $\text{Tl}$ ) forment un hydroxyde  $\text{M}(\text{OH})_3$  solide.



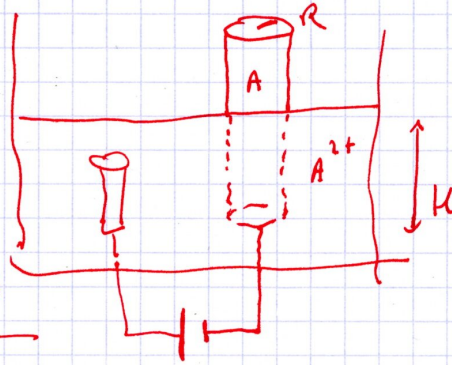
**3** La frontière verticale à  $\text{pH} = 4,67$  marque la limite d'apparition du solide  $\text{M}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Comme il est présent, la loi d'action des masses est vérifiée :  $K_s = [\text{In}^{3+}] [\text{HO}^-]^3$ . Mais comme il est à peine présent, quasiment tout l'indium est sous forme  $\text{In}^{3+}$ , donc  $[\text{In}^{3+}] \simeq c$ . Il vient  $K_s = 1.0 \times 10^{-4} \times 10^{-(14-4,67) \times 3}$ , ce qui donne  $K_s = 1 \times 10^{-32}$ .

**4** Le point A du diagramme (1) est sur la frontière entre  $\text{In}^{3+}$  et  $\text{In}$ . Commençons par chercher le potentiel standard  $E_3^\circ$  de ce couple, grâce à ceux,  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$  des couples  $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$  et  $\text{In}^+/\text{In}$  :  $-3\mathcal{F}E_3^\circ = -2\mathcal{F}E_1^\circ - \mathcal{F}E_2^\circ$ , d'où  $E_3^\circ = \frac{(2E_1^\circ + E_2^\circ)}{3} = -0.34 \text{ V}$ . Enfin, la loi de Nernst, pour la demi-réaction  $\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$  donne  $E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{3} \log([\text{In}^{3+}])$ . A est sur la frontière entre un soluté et un solide, donc à la limite d'apparition du solide, donc  $[\text{In}^{3+}] \simeq c$ . Par suite, en A,  $E_3 = -0,34 + 0,02 \times \log(10^{-4}) = -0.42 \text{ V}$ .

**5** Dans le diagramme (2), la droite (a) marque la frontière entre  $\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $\text{Tl}^+$ . La demi-réaction est :  $\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2e^- + 3\text{H}^+ = \text{Tl}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ . La loi de Nernst s'écrit  $E_{(a)} = E_{(a)}^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Tl}^+]}\right)$ . La pente est donc de **-0,09 V/unité pH**.

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

1°) c'est la cathode.



2°)  $C(r) = \alpha r + \beta$

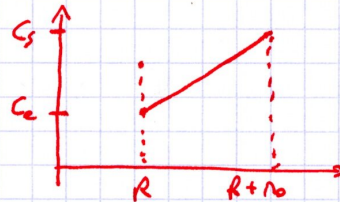
$C(R) = C_e \Rightarrow C_e = \alpha R + \beta$

$C(R+r_0) = C_s \Rightarrow C_s = \alpha R + \alpha r_0 + \beta$

$C_s - C_e = \alpha r_0 \Rightarrow \alpha = \frac{C_s - C_e}{r_0}$

puis  $\beta = C_e - \alpha R$

$\Rightarrow C(r) = \frac{C_s - C_e}{r_0} (r - R) + C_e$



C + faible en  $r = R$  car c'est la que les  $A^{2+}$  disparaissent

3°)  $\vec{j}_m = -D \vec{\text{grad}} m$

$\Phi_{\text{m}} = \iint_{\text{cylindre } r, h} \vec{j}_m \cdot d\vec{s} = \iint_{\text{cyl}} -D \frac{dc}{dr} \vec{u}_r \cdot d\vec{s} \vec{u}_r = -D \frac{dc}{dr} 2\pi r h \Rightarrow \boxed{\Phi_{\text{m}}}$

$\phi(r) = C e^{\frac{-\phi}{2\pi D h} r}$  car régime stat<sup>u</sup> et pas de création dans la solution, seulement en  $r = R$ .

$C(r) = \frac{-\phi}{2\pi D h} \ln(r) + C e^{\frac{-\phi}{2\pi D h} r}$

et  $C_e = \frac{-\phi}{2\pi D h} \ln(R) + C e^{\frac{-\phi}{2\pi D h} R}$

et  $C_s = \frac{-\phi}{2\pi D h} \ln(R+r_0) + C e^{\frac{-\phi}{2\pi D h} (R+r_0)}$

**NB:  $\phi < 0$**

$C_s - C_e = \frac{-\phi}{2\pi D h} \ln\left(\frac{R+r_0}{R}\right) \Rightarrow \frac{-\phi}{2\pi D h} = \frac{C_s - C_e}{\ln\left(\frac{R+r_0}{R}\right)}$

puis  $C(r) = \frac{C_s - C_e}{\ln\left(\frac{R+r_0}{R}\right)} \ln\left(\frac{r}{R}\right) + C_e$

D.L.  $r = R \left(1 + \frac{r-R}{R}\right) \Rightarrow C(r) \approx \frac{C_s - C_e}{r_0/R} \left(\frac{r-R}{R}\right) + C_e \quad \boxed{\text{OK}}$

CH 19.3

A propos de l'Uranium

Bertrand TURCK  
CCP 2018

1.) Kleckowski: remplissage de OA à  $n+l$ , et à  $n+l$  égal, à  $n^2$ , 3 exceptions

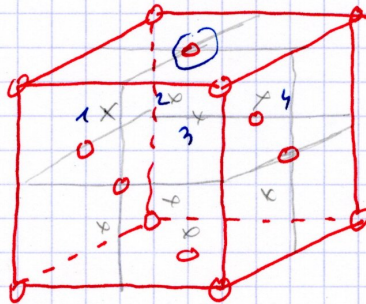
Pauli: dans 1 atome,  $2e^-$  ne peuvent pas avoir les 4 nb quantiques identiques; donc chaque OA ne peut accueillir que 2  $e^-$  de spins opposés

Hund: si un groupe d'OA de mêmes n et l n'est pas entièrement rempli, l'état fondamental est obtenu en répartissant les  $e^-$  sur un max d'orbitales, avec des spins opposés.

- 2.)
- 1s
  - 2s 2p
  - 3s 3p 3d
  - 4s 4p 4d 4f
  - 5s 5p 5d 5f
  - 6s 6p 6d 6f
  - 7s 7p

on attendait  $5f^4 6d^0$

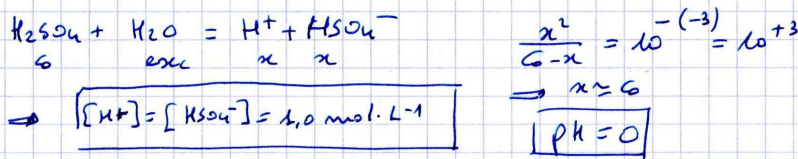
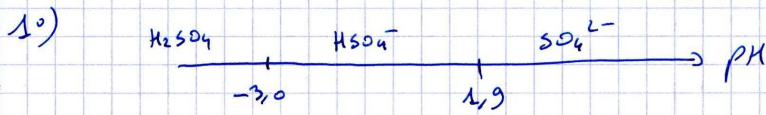
3.)



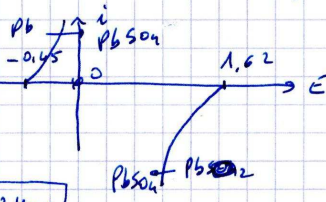
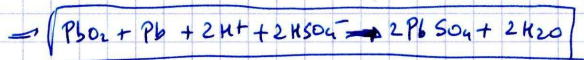
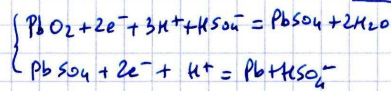
o cations  $U^{4+}$   
x anions  $O^{2-}$

$$U^{4+}/O^{2-} = \{ 8 \} \quad \text{à un des coins et à au-dessus}$$

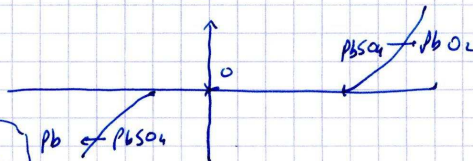
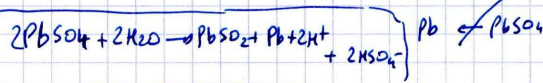
$$O^{2-}/U^{4+} = \{ 4 \} \quad \text{sur site tétra.}$$



2°) Décharge:



Charge

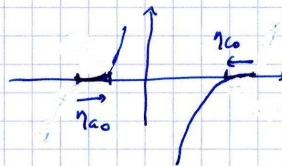


A vide, on a attend à:  $\boxed{E_0 = 1,62 - (-0,45) = 2,07 \text{ V}}$  par élément

6 éléments  $\Rightarrow \boxed{E_0 = 12,4 \text{ V}}$

On m'a que 10,7, à cause des pertes sous au démarrage

$$\boxed{\eta_{\text{Ao}} - \eta_{\text{Co}} = \frac{12,4 - 10,7}{6} = 0,29 \text{ V}}$$



3°) Peu importe le courant!

Notons  $Q_{\text{max}}$  la capacité maximale et  $n$  le nombre total de moles d' $\text{e}^-$  qui passent dans les fils pendant la décharge totale.

$Q_{\text{max}} = n \text{ Fc}$  Et comme chaque  $\text{H}_2$  rédoxm met en jeu  $2\text{e}^-$ , pour  $n$  moles d' $\text{e}^-$ , il se forme  $n/2$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  (ni  $\text{CO}_2$  stockés pour  $\text{e}^-$  et pour  $\text{H}_2\text{O}$ )

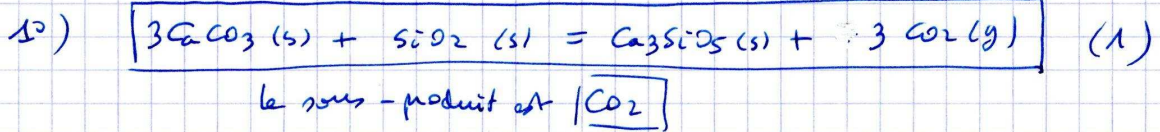
$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_{\text{max}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{Fc}}} = \frac{100 \times 3600}{26500} \times 18 \cdot 10^{-3} = \boxed{67 \text{ g}}$$

4°) A force de charger, les courbes glissent (la tension,  $\eta$ , augmente) et on finit par arriver sur les menus de

l'eau  $\Rightarrow$  il apparaît  $\text{O}_2$  à l'anode (sur la borne + pendant la charge) et  $\text{H}_2$  sur la cathode (borne - pendant la charge)

## CH 18-2 Ciment industriel

Pierre GRANDCLÉMENT CCP 2017  
(inspiré de PT 2009)



2°) 
$$\Delta_r H_{0,1} = -2876 + 3 \times (-393,1) - 3 \times (-1206) - (-910)$$
  
$$\Delta_r H_{0,1} = 472,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
  
 $\Delta_r H_{0,1} > 0 \Rightarrow$  réaction endothermique (dans le sens direct)  
donc si on  $\nearrow T$ , la réaction avance dans le sens direct  
(Démô:  $\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} > 0$  donc  $\ln K$   $\nearrow$  de  $T$ )

3°)  $\Delta H = Q$  pour le système = {1 tonne de  $\text{CaCO}_3$  +  $q$  qui le fait de  $\text{SiO}_2$ }  
 $\Rightarrow \Delta_r H_{0,1} \Delta \xi = Q$  et pour  $m_{\text{CaCO}_3}$ , il faut  $3 \Delta \xi \times M_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaCO}_3}$   
D'où 
$$Q = \Delta_r H_{0,1} \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{3 M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{472,700 \times 10^3}{3 \times (40 + 12 + 48) \cdot 10^{-3}} = 1,58 \text{ GJ}$$

Et la masse de  $\text{CO}_2$  produite est  $m_{\text{CO}_2} = 3 \Delta \xi M_{\text{CO}_2}$

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} \times M_{\text{CO}_2}$$

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{44}{100} \times 10^3 = 0,44 \text{ t}$$

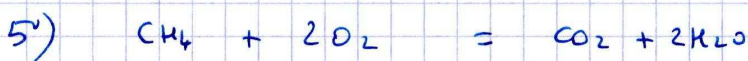
pour 1 t de  $\text{CaCO}_3$ .

4°) Pour le {méthane +  $\text{O}_2$ },

$$\Delta H_{2,5} = -Q_2 \Rightarrow -\Delta_r H_{0,2} \Delta \xi_2 = Q_2 \text{ et } Q_2 = Q_1$$

$$\Rightarrow \Delta \xi_2 = \frac{Q_1}{-\Delta_r H_{0,2}} \text{ puis } m_{\text{CH}_4} = \Delta \xi_2 M_{\text{CH}_4}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CH}_4} = \frac{Q_1}{-\Delta_r H_{0,2}} M_{\text{CH}_4} = \frac{1,58 \cdot 10^9}{690 \cdot 10^3} \times 16 \cdot 10^{-3} = 36,6 \text{ kg}$$



$$m'_{\text{CO}_2} = \Delta \xi_2 M_{\text{CO}_2} \Rightarrow m'_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} M_{\text{CO}_2} = 100 \text{ kg}$$

Donc au total, 440 kg + 100 kg cad 540 kg de  $\text{CO}_2$  pour 1 t de  $\text{CaCO}_3$  !

1.)  $S_{tot} = 2 \times 2\pi a h = 4\pi \times 5 \cdot 10^{-2} \times 0,12 = 0,1116 \text{ m}^2$   
 $+ 2 \times 2 \times \pi a^2 = 4\pi \times 25 \cdot 10^{-4}$

2.)  $\overline{m} = \mu \times S_{tot} \times \epsilon_p = 0,78 \text{ g}$



→ pour  $dS$  mols de Sn formés, il y a  $2F \cdot dS$  charge, qui circule dans le fil

Pour  $I = \frac{dq}{dt} = \frac{2F \cdot dS}{dt}$

La masse d'étain formée pendant  $dt$  est  $dS m = M dS = \frac{M I dt}{2F}$

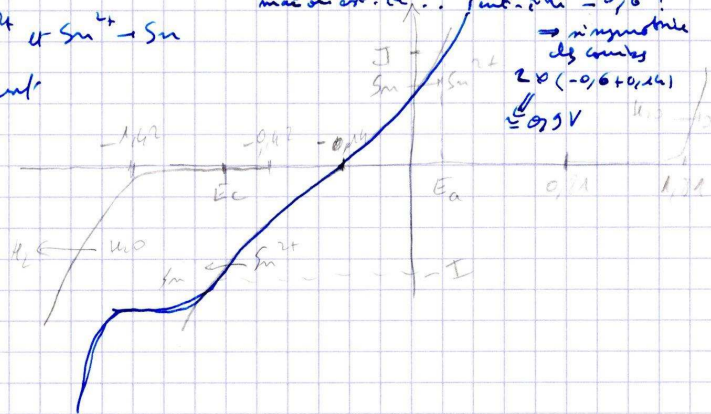
$\Delta t = \frac{2F}{M I} m = \frac{2F \mu S_{tot} \epsilon_p}{M I} = 632 \text{ s} = 6,3 \cdot 10^2 \text{ s}$

3)  $\overline{U} = U I$  et  $U \approx E_a - E_c + R I$

Et ce ne faut pas réduire  $U_{00}$  → ne mettre avant le début du polaire mais on est en  $U_c$ !

Si courbes  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}$

≈ symétriques, il faut



on reprend Polaire de diffusion →  $U$  qui ↑ sans que  $I$  ↑

→  $S$  ↑ mais pas le  $\frac{m}{\Delta t}$  → pertes d'énergie

→ ne mettre à la limite des polaire

si pour  $-0,6 \text{ V} \Rightarrow -0,14 - (-0,6) = 0,46 \text{ V}$

courbes ≈ symétriques →  $U \approx 2 \times 0,46 \approx 0,9 \text{ V}$

Mais on rajoute  $R I \Rightarrow$  plutôt  $> 1 \text{ V}$

⇒  $\overline{U} > 2 \text{ W}$  pour  $\frac{1}{2}$  boîte.

CH-17: Jus de raisin

1. La courbe qui monte le plus haut (petits carrés) ne peut pas être un pourcentage puisqu'elle monte au-delà de 100%. C'est celle du pH (on reconnaît sa forme classique). Les petits ronds correspondent au pourcentage de  $\text{H}_2\text{A}$ , puisque la fonction est monotone décroissante. A l'inverse, les petits triangles correspondent à  $\text{A}^{2-}$ , car la fonction est monotone croissante. Ainsi, les petites croix correspondent à  $\text{HA}^-$ .

2. Pour trouver  $pK_{A1}$ , on pointe l'intersection des courbes de  $\text{H}_2\text{A}$  et  $\text{HA}^-$ , on abaisse un segment vertical pour se reporter sur la

courbe du pH, puis on lit le pH correspondant. Ainsi,  $pK_{A1} = 2,5$ . On recommence avec  $HA^-$  et  $A^{2-}$ , et on obtient  $pK_{A2} = 3,5$ .

3. Particularité : un seul saut de pH, alors qu'il y a deux fonctions acides ( $H_2A$  est un diacide). La raison est que les deux  $pK_A$  sont très proches l'un de l'autre.

4. L'équivalence (qui est ici la seconde équivalence, puisque la première n'est pas visible) est obtenue lorsque le nombre de moles de  $HO^-$  introduites correspond au double du nombre de moles de diacide :  $c_b v_b = 2c_a v_a$ . On en déduit  $c_a = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

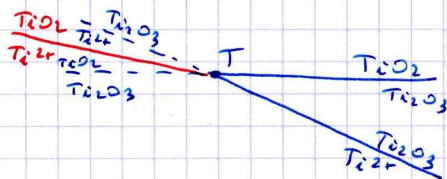
### CH-18: Corrosion titane (Mylène MAUGAIN CCP 2015)

16 CH1 Corrosion titane Mylène MAUGAIN CCP 2015

1°)  $10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  car souvent, corrosion dans une grande étendue d'eau (mer, lac), ou avec des précipitations qui font que les ions fer sont évacués.

2°)	A	$Ti(s)$	existence	m.o. = 0
	B	$Ti^{2+}$	prédominante	m.o. = +II
	D	$TiO_2(s)$	existence	m.o. = +IV
	E	$Ti_2O_3(s)$	existence	m.o. = +III
	F	$TiO(s)$	existence	m.o. = +II

En fait, aux pH faibles, il y a dissimilation de  $Ti_2O_3$



3°) Immunité : (A)  
Corrosion : (B)  
Passivité : D, E, F

4°) D/B car  $TiO_2(s)/Ti^{2+}$  :  $TiO_2(s) + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2H_2O$

$$E_{D/B} = E_{D/B}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{h^4}{[Ti^{2+}]} \right) = E_{D/B}^0 - 0,12 pH - 0,03 \log(10^6)$$

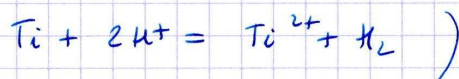
-0,8

$$\Rightarrow \boxed{E_{D/B}^0 = -0,8 + 0,12 \times 4 = 0,18 = -0,80 + 0,30 = -0,50V}$$

5°) \* pH = 0 et solution aérée  $\Rightarrow$  Ti s'oxyde en  $TiO_2$  :  $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$  Aspect passivité  
\*  $\underline{\hspace{2cm}}$  désaérée  $\Rightarrow$  Idem :  $Ti + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2$  leurre

6°) (I)  $Ti \rightarrow Ti^{2+}$  et rien pour, passivité par  $TiO_2$ .  
(II)  $H^+ \rightarrow H_2$

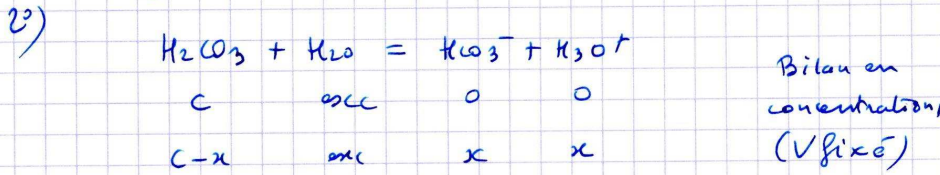
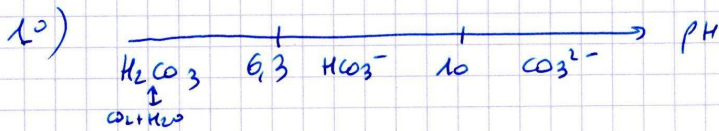
7°) on peut lire le potentiel de corrosion  $\boxed{E_{corr} = -0,44V}$



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

Fait en classe

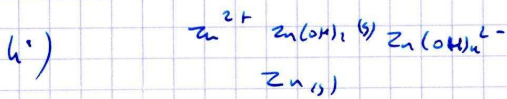
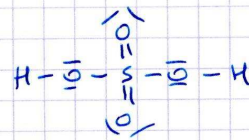
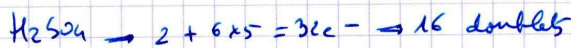
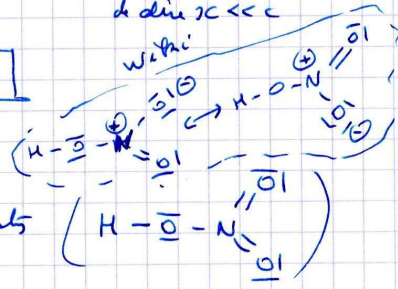
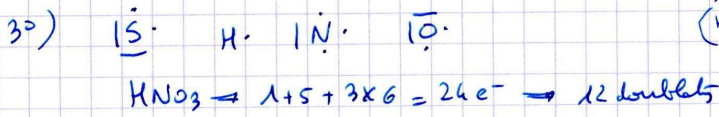
CH-20: Pluie acide et zinc (Cécile TOINARD CCP 2015)



$K_{a1} = \frac{x^2}{c-x}$   
 supposons que  $x \ll c$   $\Rightarrow x^2 \approx cK_{a1}$   
 $\Rightarrow x = \sqrt{cK_{a1}} = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-6,3}}$

$\Rightarrow x = 10^{-5,15} \Rightarrow \text{pH} = 5,1 < 6,3 \Rightarrow$  on a vu le choc de deux  $x \ll c$

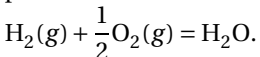
L'espèce prédominante est  $\text{H}_2\text{CO}_3$



5°) A pH acide, la règle de 8 est + manquée. Et il se forme du  $\text{Zn}^{2+}$  qui ne passe pas.  
 le pH est + bas que 5,1, à cause des ajouts de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ .

CH-21: Citron pressé

1. On écrit chaque demi réaction (oxydation du dihydrogène à gauche, réduction du dioxygène à droite), et on élimine les électrons pour obtenir le bilan :



2.  $V_{eq1} = 14.5 \text{ mL}$  et  $V_{eq2} = 8.5 \text{ mL}$ . Le pH de l'équivalence est à chaque fois voisin de 9.

Il n'y a qu'un saut de pH car les deux  $pK_a$  sont trop proches l'un de l'autre pour qu'on puisse voir deux sauts successifs.

3.  $c_1 = \frac{c_0 V_{eq1}}{3V_1} = 0.048 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = \frac{c_0 V_{eq2}}{3V_2} = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.  $c'_1 = 10 \times c_1$  et  $c'_2 = 10 \times c_2$ .

$V'_1 = \frac{1}{c'_1} = 2.1 \text{ L}$  et  $V'_2 = \frac{1}{c'_2} = 7.1 \text{ L}$

5.  $\frac{V'_2}{0,11}$  donne 64 euros.

CH-22: Spectrocolorimétrie et cinétique  $\text{KMnO}_4$  (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 :  $v = k[\text{MnO}_4^-]$

1. Les conditions expérimentales doivent être celles d'une dégénérescence de l'ordre : mettre un excès de HCOOH et un excès de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou bien prendre une solution tamponnée en pH).

2.  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k[\text{MnO}_4^-]$ , d'où  $[\text{MnO}_4^-](t) = [\text{MnO}_4^-](0) \exp(-2kt)$  en fonction du temps. On posera  $[\text{MnO}_4^-]_0 = c_0$  .

3. Cette longueur d'onde correspond à du jaune. On la choisit car les ions permanganates sont violets, donc absorbent bien dans le jaune, couleur complémentaire.

4. a.  $A$  est l'absorbance, ou densité optique :  $A = \log\left(\frac{I_{inc}}{I_{transmis}}\right)$ ;  $\ell$  est la longueur des cuves,  $c$  la concentration de la substance, en  $\text{mol L}^{-1}$ , et  $\varepsilon_i$  est le coefficient d'absorption molaire de la substance, en  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$

b. On a  $c_0 - 2x = c_0 e^{-2kt}$ , d'où  $A(t) = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-} c_0 e^{-2kt} \ell + \varepsilon_{\text{MnO}_2} c_0 (1 - e^{-2kt}) \ell$ .

$$A(0) = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-} c_0 \ell.$$

$$A(\infty) = \varepsilon_{\text{MnO}_2} c_0 \ell.$$

Tout cela donne bien  $\ln\left(\frac{A(t) - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -2kt$  . Ceci est validé par l'expérience puisque les points expérimentaux sont quasiment alignés. Le ln passe de 0,2 à 0,05 en 600 s, d'où  $k = 1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

c. On a un milieu absorbant, donc une onde plane progressive harmonique  $y$  est en  $\exp(k''x) \times \exp(j(\omega t - k'x))$ , donc  $I_{transmis} = I_{inc} \exp(2k''\ell)$ , puis  $A = -2k''\ell \log(e)$ , sachant que  $k'' < 0$ , et que  $k''$  est proportionnel à la concentration.