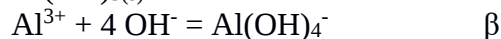
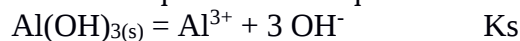


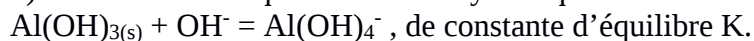
CCP, PSI, 2013**B) Détermination expérimentale de constantes d'équilibre :**

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 pHmétrie, 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 du 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.

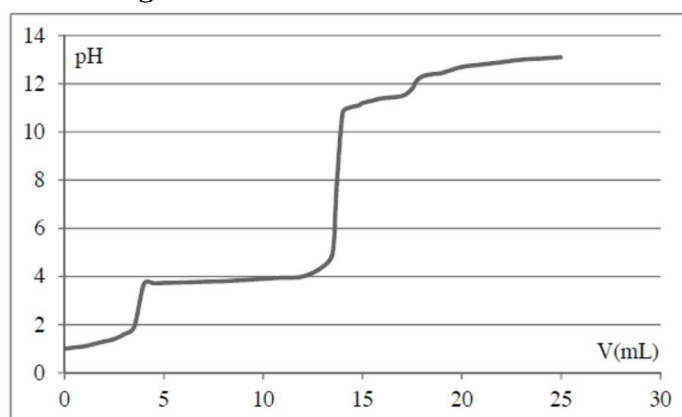


Figure 1 : courbe de dosage, pH en fonction du volume de soude versé

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 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P^\circ$, 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 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, Al^{3+} , $\text{Al}_{(s)}$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

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 $\text{pH}_B = 10$.

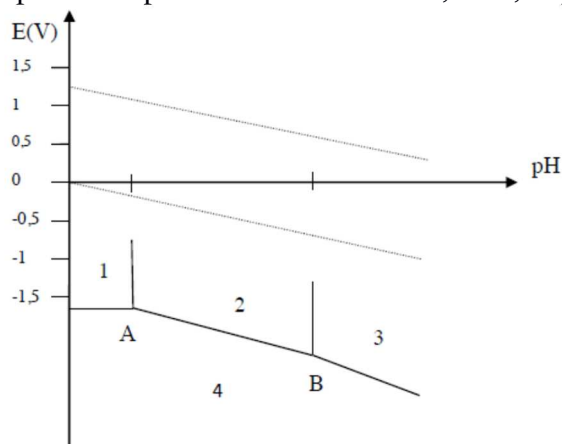


Figure 2 : diagramme E-pH de l'aluminium

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 ?

Données : On rappelle que l'acide nitrique est un mono acide fort, c'est-à-dire qu'il se dissocie entièrement dans l'eau.

On a : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

On admettra que : $10 \text{ RT/F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température et F la constante de Faraday.

CCP, PSI, 2014

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

1) Définir en une phrase le terme de lixiviation acide. (*Mise en solution du métal ou de ses hydroxydes solides*)

On considère la réaction chimique : $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

2) Evaluer la constante d'équilibre K_{lix}° de cette réaction.

3) 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.

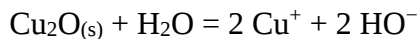
4) En remarquant que la 1^{ère} acidité est forte (réaction totale), que la 2^{ème} acidité est faible et, en ne considérant que la (ou les) réaction(s) prépondérante(s), établir une relation entre la concentration C d'une solution d'acide sulfurique et la concentration en ions H_3O^+ .

5) Quelle est la valeur minimale de C pour que le pH soit inférieur à 4 ?

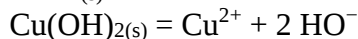
Données :

Produits de solubilité :

$$pK_{s1}(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = 30.$$



$$pK_{s1}(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 20.$$



L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un diacide dont la 1^{ère} acidité est forte et la 2^{ème} acidité est faible. On donne $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$.

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

Centrale MP , 2014

III Acidité des eaux de pluie

Le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5. Cette acidité est due aux constituants et polluants de l'atmosphère. Une « sur-acidité » des eaux de pluie peut avoir des conséquences dramatiques :

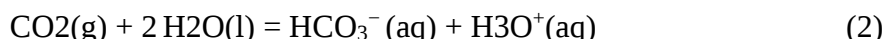
- en décembre 1952 le smog londonien (brouillard très acide dû à des concentrations anormalement élevées de dioxyde de soufre) provoqua une surmortalité de plus de 4000 personnes;
- dans les lacs de montagne l'acidification des eaux peut solubiliser les sels d'aluminium toxiques pour la faune aquatique;
- l'acidité des pluies peut endommager certains monuments, en solubilisant notamment le carbonate de calcium.

Cette partie propose de justifier cette acidité et d'étudier l'effet de quelques paramètres sur cette acidité. Dans toute cette partie l'autoprotolyse de l'eau sera négligée.

On notera de façon indifférente $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ou $\text{CO}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ ou $\text{SO}_2(\text{aq})$.

III.A – Acidité due au dioxyde de carbone gazeux

Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau (équilibre (3) dans le tableau de données en fin d'énoncé) puis le dioxyde de carbone aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions hydronium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de carbone gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique (2) :



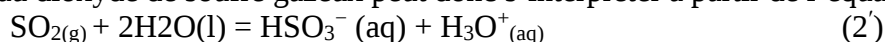
III.A.1) Exprimer la constante K_2 de l'équilibre (2) en fonction de K_3 et K_{a1} puis calculer sa valeur à 25 °C.

III.A.2) La pression partielle moyenne en CO_2 au sommet du Mauna Loa à Hawaii est actuellement de 39,5 Pa. En déduire, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone est responsable de l'acidité, le pH de l'eau de pluie se formant au sommet du Mauna Loa. Commenter.

III.A.3) En 2100 la pression partielle de CO_2 pourrait atteindre 50 Pa. Quelle variation de pH accompagnera cette évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère ? Commenter.

III.B – Acidité due au dioxyde de soufre gazeux

De la même façon, le dioxyde de soufre gazeux se solubilise dans l'eau (équilibre (3') des données) puis le dioxyde de soufre aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions hydronium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de soufre gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation (2') :



On donne: $\Delta_r H^\circ_{2'} = -43,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C.

III.B.1) Donner les schémas de Lewis de CO_2 et SO_2 . En déduire pourquoi le dioxyde de soufre se solubilise nettement mieux que le dioxyde de carbone ($K_3' \gg K_3$).

III.B.2) Calculer K_2' à 25 °C. En atmosphère « normalement » polluée la pression partielle en SO_2 est de 2×10^{-9} bar. Calculer le pH de l'eau de pluie en supposant qu'il n'est dû qu'à la solubilisation du SO_2 . Commenter.

III.B.3) On étudie dans cette question l'effet d'une hausse de température (due au réchauffement climatique) sur ce pH.

- Rappeler la relation entre la dérivée de $\ln(K_2')$ par rapport à la température et l'enthalpie standard de la réaction (2').
- Exprimer la dérivée du pH par rapport à la température en fonction de l'enthalpie standard de la réaction (2'), de la température et de la constante des gaz parfaits R .
- Quelle variation de pH résulterait d'une augmentation de température de 5 °C à partir de 25 °C ? Commenter.

III.C – Acidité due à la formation « d'acide sulfurique »

L'acidité des pluies acides est en fait en grande partie expliquée par l'oxydation dans l'eau des ions hydrogénéosulfites HSO_3^- . Cette oxydation peut se faire notamment grâce à l'eau oxygénée H_2O_2 dont on considérera dans cette partie que la concentration vaut $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux de pluie. La figure B du document réponse donne le diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$ et ses bases associées et l'ion sulfate SO_4^{2-}).

III.C.1) Attribuer à chaque espèce son domaine. Commenter les valeurs de pH correspondant aux segments verticaux. Déduire du diagramme potentiel-pH le potentiel standard du couple $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_{2(\text{aq})}$.

III.C.2) Établir l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ associée au couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$. La tracer sur le diagramme potentiel-pH partiel du soufre. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation se passant au sein des nuages (à pH entre 4 et 5,5).

III.C.3) Expliquer pourquoi le pH est alors plus faible que celui calculé à la **question III.B.2**. Deux raisons sont attendues.

Couples acido-basiques à 25 °C	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	$\text{SO}_{2(\text{aq})}$
	$\text{p}K_{a1} = 6,4$	$\text{p}K_{a1'} = 1,9$
	$\text{p}K_{a2} = 10,3$	$\text{p}K_{a2'} = 7,2$

(3) $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ $K_3 = 3,6 \times 10^{-2}$ à 25 °C

(3') $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$ $K_3' = 1,62$ à 25°C.

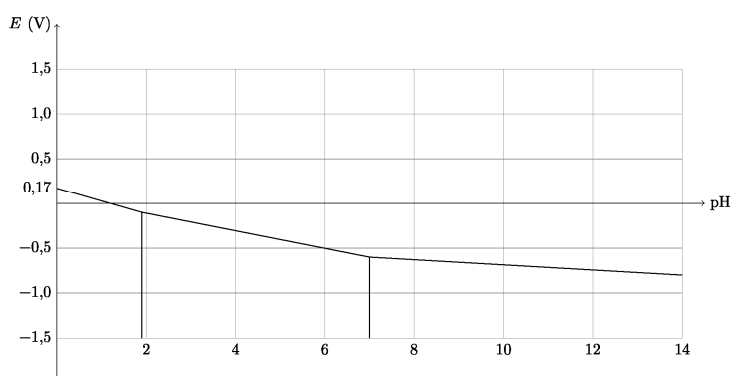


Figure B Diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre

Mines Ponts , PSI , 2015

Le lithium réagit avec l'eau en milieu acide pour donner des ions lithium.

- 1- Ecrire l'équation **(1)** de la réaction du lithium avec l'eau en milieu acide en prenant un coefficient stœchiométrique de 1 pour le lithium.
- 2- Evaluer la constante d'équilibre de la réaction **(1)**. La réaction est-elle attendue totale ?
- 3- Proposer une interprétation de l'assertion « Le lithium réagit peu avec l'eau ».
- 4- Donner l'allure des courbes courant-potentiel permettant de décrire les caractéristiques de la réaction

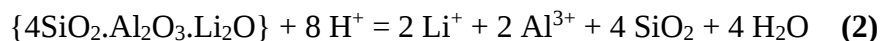
B) Elaboration du lithium à partir du minerai : passage par des composés intermédiaires.

Document 2 : Extrait des « Techniques de l'ingénieur »

« Le lithium est présent dans la lithosphère à une concentration de l'ordre de 60 ppm. Il existe plus d'une centaine d'espèces minérales contenant Li, dont environ 25 titrent plus de 2% en Li_2O .

Les trois principaux minéraux du lithium sont des aluminosilicates (exemple : le spodumène de formule $\{4\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Li}_2\text{O}\}$).[...].

Le spodumène est broyé dans un broyeur à boulets dans lequel est ajouté de l'acide sulfurique H_2SO_4 à 93% en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction ci-dessous.[...]. Cette lixiviation avec de l'eau met en solution le lithium.



Les impuretés Mg, Ca, Al et Fe sont précipitées par neutralisation à la chaux, puis le lithium est précipité par du carbonate de sodium Na_2CO_3 à l'état de carbonate de lithium. [...].

Le carbonate de lithium purifié est transformé en chlorure par réaction avec l'acide chlorhydrique.

- 5- En considérant la réaction **(2)** comme totale, quel est le volume minimal d'acide sulfurique à 93% nécessaire pour dissoudre 1 mole de spodumène ? Pour simplifier on considérera que les 2 acidités sont fortes.
- 6- Lors de l'étape de précipitation des impuretés, que l'on assimilera aux seuls ions aluminium, calculer le pH à atteindre pour commencer à précipiter les ions aluminium ainsi que le pH à atteindre pour précipiter 99,9 % des ions aluminium initialement présents (on considérera une solution initiale contenant des ions Li^+ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'impureté Al^{3+} à hauteur de 1% en quantité de matière ; on négligera la dilution).

Le carbonate de lithium est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est de l'ordre de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20°C et de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 100°C .

- 7- Le carbonate de lithium est-il plus ou moins soluble que le carbonate de sodium ? Justifier.
- 8- Ecrire l'équation de la réaction **(3)** de dissolution du carbonate de lithium.
- 9- La réaction **(3)** est-elle endo ou exothermique ? Justifier.
- 10- En déduire le signe d'une grandeur thermodynamique caractéristique de la réaction **(3)**, grandeur dont on précisera le nom.
- 11- Déterminer la valeur de cette grandeur thermodynamique (on pourra introduire des simplifications dans l'application numérique).

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Masses molaires : H : $1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; C : $12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; O : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; Cl : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; H_2SO_4 : 98 g.mol^{-1}

¹Densité d'une solution d'acide sulfurique à 93% en masse : ≈ 2

Produit de solubilité à 25°C : $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$: $K_s \approx 10^{-33}$

Potentiels standard à 25°C et pH = 0 :

$\text{Li}^+(\text{aq})/\text{Li}(\text{s})$: $-3,0 \text{ V}$ $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: $0,0 \text{ V}$ $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$: $1,4 \text{ V}$

Dans un souci de simplification, on utilisera ces valeurs de potentiel sur l'ensemble du sujet quelles que soient les phases des espèces et la température.

CCP , PSI , 2019

Contrôle d'alcoolémie

Principe

L'éthanol contenu dans le sang peut être dosé par la méthode de Cordebard. L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) contenu dans le sang est séparé par distillation. Il est ensuite dosé à froid par une solution nitrochromique. Cette solution est un mélange d'acide nitrique (H^+ , NO_3^-) et de dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en excès. L'excès d'oxydant est ensuite dosé par iodométrie.

Mode opératoire

- Un volume V_0 de sang est dissout dans un volume V_1 de solvant approprié (acide picrique).
- Après distillation, on récupère un volume V_2 de distillat qui contient la totalité de l'alcool initial.
- Dans une fiole jaugée de volume V_3 , on introduit un volume V_4 de distillat et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution nitrochromique.
- On bouche la fiole jaugée et on laisse la réaction se dérouler pendant 5 minutes.
- On verse le contenu de la fiole dans un erlenmeyer, puis on ajoute de l'iodure de potassium en excès. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration C_6 . On note $V_{\text{eq}6}$ le volume équivalent.
- On recommence exactement le même protocole en remplaçant le distillat par de l'eau distillée. On note $V_{\text{eq}7}$ le volume équivalent.

Q18. Écrire les réactions :

- de l'éthanol sur le dichromate de potassium ;
- de l'iodure de potassium sur le dichromate de potassium ;
- du diiode sur le thiosulfate de sodium.

Q19. Quelle est la couleur du diiode en solution aqueuse ? Comment peut-on déceler l'équivalence du dosage du diiode par le thiosulfate ?

Q20. Déterminer la concentration C_0 , exprimée en mol.L^{-1} , d'alcool dans le prélèvement de sang initial en fonction des différents volumes et de la concentration C_6 .

Potentiels redox :

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

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

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

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

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

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

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