



# DS Chimie 8 option Chimie

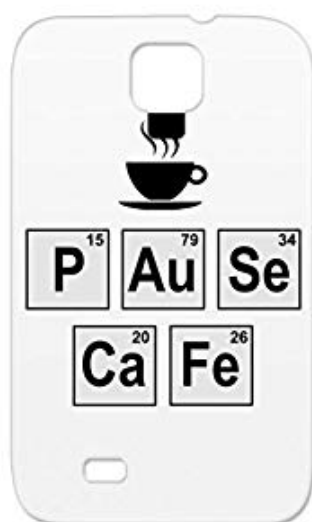


Durée : 4h

## CALCULATRICES AUTORISEES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqués sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.



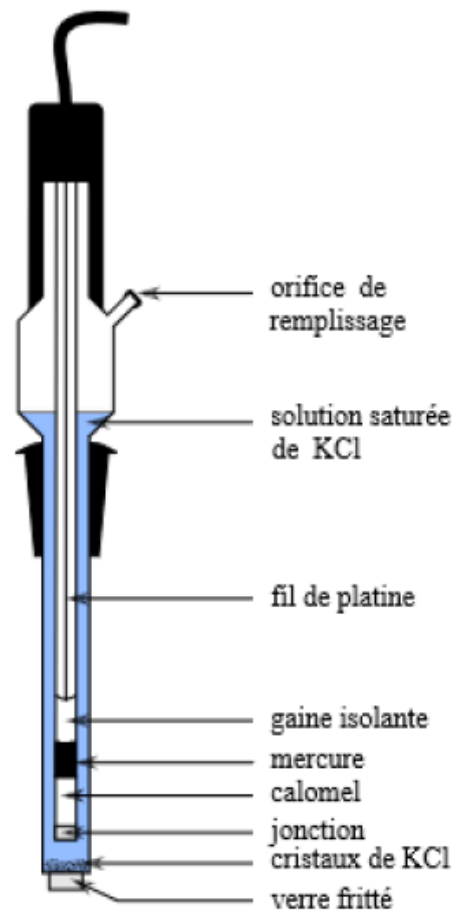
*Option SI Turgot : faire les exercices 1 et 2, en 1h.*

Problème 1 : Electrode au calomel saturé	Temps conseillé : 15 min
Problème 2 : Le lithium	Temps conseillé : 45 min
Problème 3 : Etude de la glycine	Temps conseillé : 1h
Problème 4 : Résolution problème : Etude d'une boisson au cola	Temps conseillé : 1h
Problème 5 : Séparation de deux ions métalliques	Temps conseillé : 45 min

## Problème 1 : Electrode au calomel saturé

Le mercure est un métal argenté brillant, le seul se présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression. Son symbole Hg provient du latin, lui-même emprunté au grec, hydrargyrum qui signifie « argent liquide » (ὕδωρ, l'eau et ἄργυρος, l'argent). Ce métal, en dépit de sa haute toxicité, a eu de tout temps de nombreuses utilisations. Il intervient par exemple, sous différents états d'oxydation, dans la composition d'une électrode au calomel saturée.

L'électrode au calomel saturée (ECS) est composée de mercure métallique ( $\text{Hg}_{(l)}$ ) en contact avec du calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ ) lui-même en équilibre avec une solution saturée en chlorure de potassium (KCl). C'est une électrode de 2<sup>ème</sup> espèce, faisant intervenir le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$ . On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure. Un schéma représentant cette électrode est proposé ci-contre.



### Données :

\* Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

\* En solution aqueuse à 298 K, on prendra :  $RT.\ln 10/F = 0,06 \text{ V}$

\* Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 et à 298 K :

$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$
$E^\circ = 0,27 \text{ V}$	$E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$	$E^\circ_2 = 0,13 \text{ V}$

On donne  $K_s(\text{KCl}) = 7,94$  à 298 K.

1. Calculer la concentration en ions chlorure dans une solution saturée en chlorure de potassium.
2. L'électrode au calomel saturée est en réalité une demi-pile. Donner la représentation conventionnelle de cette demi-pile.
3. Indiquer le nombre d'oxydation du mercure Hg dans le calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .
4. En utilisant la relation de Nernst associée au couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$ , montrer que le potentiel de l'ECS est constant à température fixée. Quel est le rôle joué par l'ECS en potentiométrie ?
5. Application numérique : calculer le potentiel de l'ECS à 298 K.

## Problème 2 : Le lithium

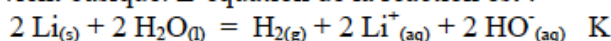
### Données :

- \* En solution aqueuse à 298 K, on prendra :  $RT \cdot \ln 10 / F = 0,06 \text{ V}$
- \* Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- \* Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- \* Nombre d'Avogadro :  $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- \* Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- \*  $1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$
- \* Masse molaire atomique :  $M(\text{Li}) : 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$
- \* Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- \* Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 et à 298 K :  
 $\text{Li}^+_{(\text{aq})} / \text{Li}_{(\text{s})} : E^\circ_1 = -3,0 \text{ V}$  ;  $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})} : E^\circ_2 = 0,0 \text{ V}$  ;
- \* Pour le couple  $\text{MnO}_{2(\text{s})} / \text{MnO}(\text{OH})_{(\text{s})}$ , on pourra noter  $E^\circ_3$  son potentiel redox standard

### L'élément lithium

1. Donner le nom de la famille d'éléments à laquelle appartient le lithium.  
Expliquer le caractère fortement réducteur des éléments de cette famille.

Le lithium (solide) réagit avec l'eau : on observe un dégagement de dihydrogène et la solution devient basique. L'équation de la réaction est :



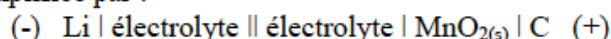
2. Calculer la constante K de la réaction à 298 K en démontrant la relation utilisée. Commenter le résultat obtenu.

### Les piles au lithium

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques.

Ce type de pile est constitué d'une borne positive en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) anhydre (sans trace d'eau) et concentré en ions  $\text{Li}^+$  en milieu acide. Les couples électrochimiques concernés sont respectivement  $\text{MnO}_{2(\text{s})} / \text{MnO}(\text{OH})_{(\text{s})}$  et  $\text{Li}^+ / \text{Li}_{(\text{s})}$ .

Pour comprendre le fonctionnement d'une telle pile, on la schématisera de manière très simplifiée par :



Le carbone graphite utilisé ne donne pas de réaction chimique. Conducteur électronique, il joue seulement le rôle de collecteur de courant.

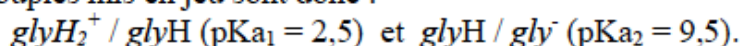
3. Pourquoi doit-on utiliser comme électrolyte un solvant organique anhydre ?
4. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans les deux composés du couple  $\text{MnO}_{2(\text{s})} / \text{MnO}(\text{OH})_{(\text{s})}$ .
5. Faire un schéma de principe de la pile en circuit fermé en précisant le sens de parcours des électrons dans le circuit extérieur ainsi que le sens de déplacement des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{PF}_6^-$  dans la jonction électrolytique.
6. En déduire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature (anode ou cathode).
7. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.
8. On considère une pile ayant une électrode en lithium de masse  $m = 2,0 \text{ g}$ , fournissant un courant d'intensité  $I = 0,1 \text{ mA}$ . En supposant le lithium en défaut, déterminer la quantité d'électricité Q (exprimée en C puis en A.h) que peut fournir la pile. En déduire la durée de fonctionnement de la pile (exprimée en années).

## Problème 3 : Etude de la glycine

On prendra bien soin d'appliquer la méthode de la RP !

La glycine (ou acide-2-aminoéthanoïque) est le plus simple des acides  $\alpha$ -aminés, sa formule est  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . La glycine est notamment un précurseur de la créatine (dans le foie), du glutathion (composé qui participe à la réduction des radicaux libres dans l'organisme) et de l'acétylcholine (neurotransmetteur).

Lors de l'introduction de la glycine en solution aqueuse, la fonction basique de la molécule (l'amine  $-\text{NH}_2$ ) réagit sur la fonction acide ( $-\text{COOH}$ ) de manière totale : on obtient un ion amphotère globalement neutre mais dans lequel il y a séparation de charges. La glycine dissoute dans l'eau se trouve donc essentiellement sous forme de zwitterion (ou amphion)  $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  que l'on notera  $\text{glyH}$ . On lui associe deux constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ . On notera  $\text{glyH}_2^+$  le diacide et  $\text{gly}^-$  la dibase. Les couples mis en jeu sont donc :



### A/ La glycine

1. Tracer le diagramme de prédominance correspondant.
2. Estimer la valeur du pH d'une solution de glycine  $\text{glyH}$  de concentration  $C_g = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### B/ Dosage de la glycine

3. On dose  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de glycine  $\text{glyH}$  de concentration  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH de la solution à l'équivalence.

### C/ Glycine en solution tampon

4. On prépare une solution tampon à  $\text{pH} = 10$  selon le protocole suivant : on dissout une masse  $m$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$  (solide ionique totalement soluble dans l'eau) dans  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) à  $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  et on complète le volume jusqu'à  $V_{\text{tot}} = 250 \text{ mL}$  avec de l'eau distillée. Déterminer la valeur de la masse  $m$  que l'on doit peser pour obtenir cette solution tampon de  $\text{pH} = 10$ .
5. On introduit  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  de glycine dans  $V_t = 1,0 \text{ L}$  de la solution tampon précédente. Le pH reste constant et égal à 10. Sous quelles formes la glycine est-elle majoritaire en solution à ce pH ? Déterminer leurs concentrations.

### Données :

- Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) : N : 14,0 ; H : 1,00 ; Cl : 35,5
- $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

## Problème 4 : Analyse d'une boisson au cola

### Données :

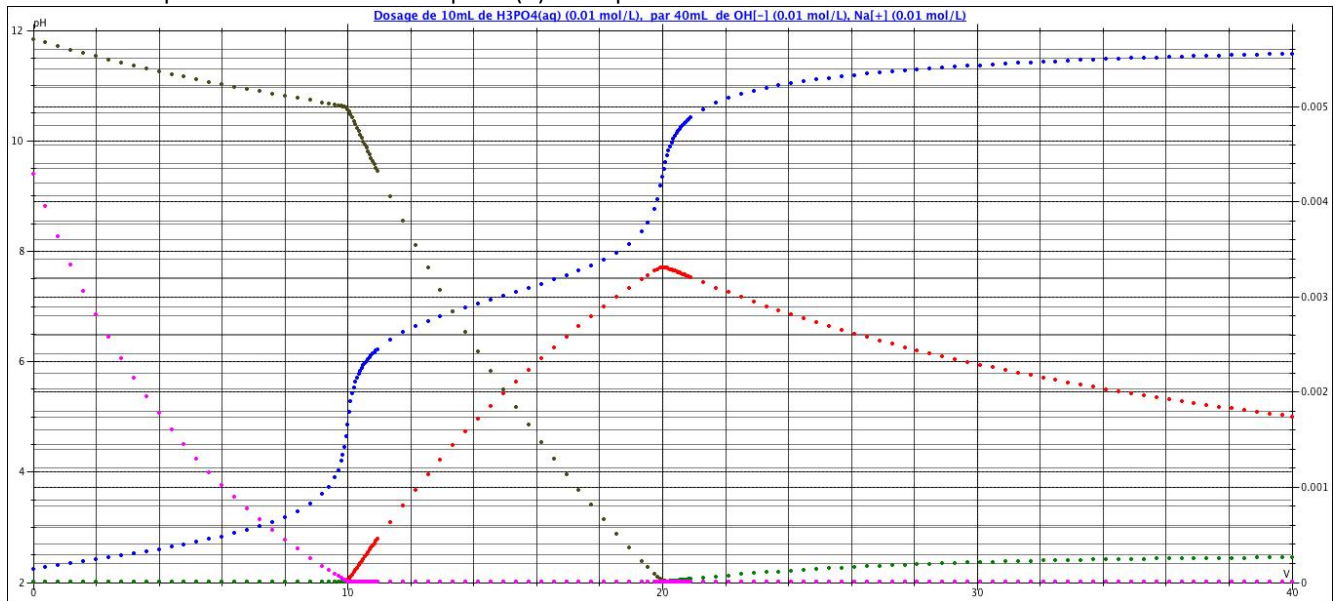
- Masse molaire  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $M = 98,0 \text{ g/mol}$
- $\text{pK}_A$  de différents couples acido-basiques à 298 K.

Couple	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{pK}_A$	14	0	2,2	7,2	12,3	7,3	10,3

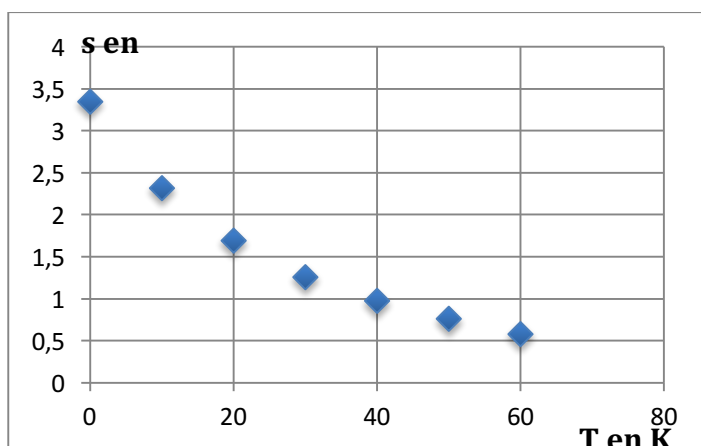
- Teneur maximale légale autorisée d'acide phosphorique :  $0,6 \text{ g/L}$

### Document 1 : Simulation du titrage l'acide phosphorique par la soude.

Les courbes représentées sont la courbe  $\text{pH} = f(V)$  ainsi que les courbes de distribution.

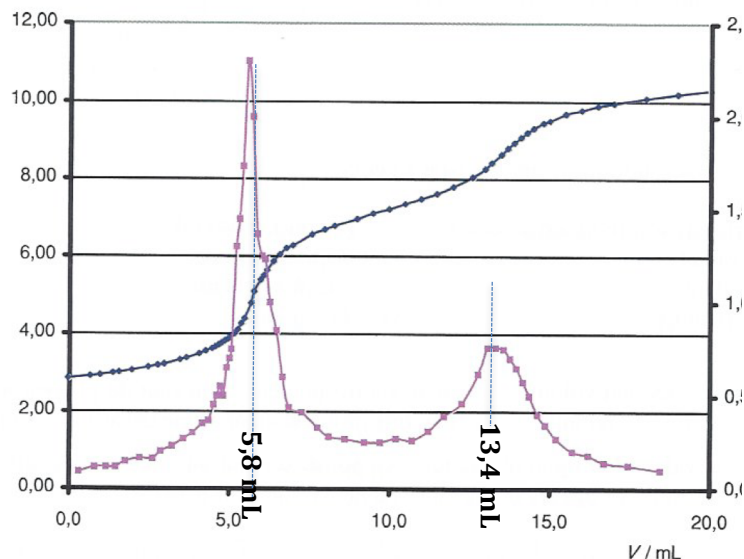


### Document 2 : Evolution de la solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau en fonction de la température.





**Document 3** : Courbes  $\text{pH} = f(V)$  et  $d(\text{pH})/dV = f(V)$  pour le dosage de  $V_0 = 10,0\text{ mL}$  d'une boisson au cola par une solution de soude à  $C_b = 0,01\text{ mol/L}$ .



On désire comparer la teneur en acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  d'une boisson au cola à la valeur maximale légale. La boisson au cola étudiée a préalablement été chauffée à reflux.

Dans cet exercice, on souhaite répondre à deux problématiques :

- La teneur légale en acide phosphorique du cola est-elle respectée ?
- L'étape de chauffage a-t-elle été efficace ?

Pour l'aider à répondre à ces problématiques, le candidat est invité à répondre aux questions suivantes puis à faire la synthèse des réponses obtenues.

1. Justifier le rôle du chauffage préalable.
2. Proposer un schéma du montage expérimental (en précisant les électrodes utilisées) pour déterminer la concentration en acide phosphorique de cette boisson au cola.
3. Indiquer les équations des réactions support de titrage ainsi que leurs constantes d'équilibre et justifier l'observation de deux équivalences.
4. Calculer la concentration molaire de l'acide phosphorique dans le cola étudié.
5. La valeur du deuxième volume équivalent vous semble-t-elle normale ? Si non, expliquer l'anomalie en trouvant les différentes espèces que contenait le cola juste avant le dosage et à quelle concentration.
6. Répondre aux deux problématiques.

## Problème 5 : Séparation de deux ions métalliques

### Données utiles pour ce problème :

\* Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

\* Produits de solubilité :



\* Constante de formation globale de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  :  $\log\beta_4 = 15$

Les minerais sont souvent des mélanges de roches contenant différents cations métalliques. Par exemple, les minerais de zinc contiennent souvent, mélangés au zinc (II), des ions fer (II) et fer (III). Il faut alors isoler le zinc(II) du minerai impur. Dans un premier temps, on dissout le minerai en milieu acide (lixiviation). On obtient alors une solution acide ( $\text{pH} = 0$ ) contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans un second temps, on oxyde par le dioxygène de l'air tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ .

On augmente ensuite le pH afin de provoquer la précipitation des hydroxydes métalliques : on considère ici  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution initialement à  $\text{pH} = 0$  et contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la concentration  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute, sans variation notable de volume, de la soude concentrée à cette solution afin d'augmenter le pH.

1. Calculer le  $\text{pH}_1$  de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc(II)  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  en négligeant la présence des ions complexes  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .
2. Calculer le  $\text{pH}_2$  de fin de redissolution du précipité d'hydroxyde de zinc(II)  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  en négligeant la présence des ions  $\text{Zn}^{2+}$ .
3. Tracer alors le diagramme d'existence du précipité  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  en fonction du pH.
4. Afin d'éliminer le maximum de fer, on souhaite faire précipiter plus de 99,9 % des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sans précipiter les ions  $\text{Zn}^{2+}$  (on sépare ensuite les composés par filtration). Dans quelle zone de pH faudra-t-il se placer pour précipiter plus de 99,9 % des ions fer(III) sans précipiter les ions zinc(II) ?

*OUF...C'est fini !!!*