Séance 2 : chimie

Chimie des solutions

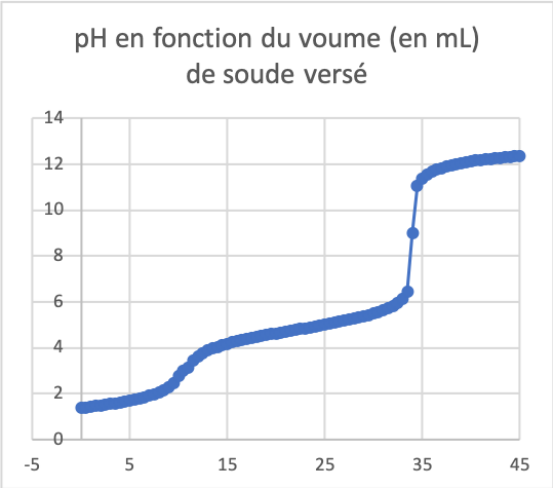
Exercice C.1 - Vinaigre frelaté [⋆⋆]

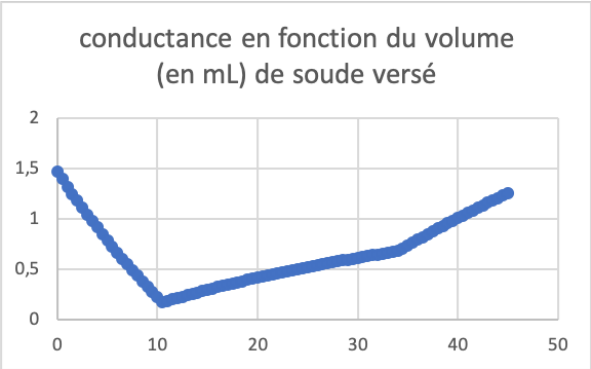
Concours : Banque PT
Année du CR : 2016

Un vinaigre est considéré comme étant une solution d'acide acétique (ou éthanoïque) CH_3COOH dans l'eau. La bouteille porte une indication en degré : un degré correspond à 1 g d'acide pour 100 g de vinaigre. La masse d'un litre de vinaigre est égale à 1,02 kg.

Certains fabricants malhonnêtes ajoutent de l'acide chlorhydrique au vinaigre pour le rendre plus acide et donc plus cher. On a dilué dix fois un vinaigre que l'on soupçonne d'être frelaté. On en prélève un volume $V_0 = 50$ mL que l'on dose par de la soude à la concentration $c_B = 0,2$ mol/L.
$M = 60$ g/mol pour l'acide acétique.
L'acide éthanoïque est un acide faible de $pK_a = 4,8$ et $pK_e = 14$.

1. Est-ce que le vinaigre est frelaté ?
2. Quelle réaction se fait en premier ?
3. Expliquer les différentes zones de la courbe conductimétrique.
4. Quelle est l'acidité du vinaigre ?





Données :
Conductivités molaires équivalentes λ_i à 25°C :

ion	H_3O^+	OH^-	Na^+	Cl^-	CH_3COO^-
λ_i (mS.m^2.mol^{-1})	35	19,9	5,01	7,63	4,09

Exercice C.2 - Solubilité du nitrate d'argent [⋆⋆]

Le nitrite d'argent $AgNO_2$ est un solide qui se dissout en ions Ag^+ et $NO_2{}^-$. Son produit de solubilité est $K_s = 10^{-3,8}$.
L'ion nitrite $NO_2{}^-$ est une base faible dont l'acide conjugué est l'acide nitreux HNO_2. La constante d'acidité de ce dernier est $K_a = 10^{-3,5}$.

1. Écrire la réaction de dissolution du nitrite d'argent et la réaction de l'ion nitritre avec l'eau. Exprimer la solubilité s (en mol/L) en fonction des différentes concentrations.
2. Dans quel domaine de pH la forme basique $NO_2{}^-$ est-elle prépondérante ? Déterminer dans ce cas la solubilité s de $AgNO_2$.
3. Déterminer la solubilité s lorsque la forme acide HNO_2 est prépondérante, en fonction de la concentration en H_3O^+ et des différentes constantes.
4. En déduire $pS = -\log(s)$ en fonction du pH, et des constantes pK_s et pK_a. En donner une représentation graphique.
5. On prépare à pH= 0 une solution contenant $[Ag^+] = [HNO_2] = 0,10$ mol/L. Le pH est augmenté progressivement par ajout d'une base. A quel pH un précipité apparaît-il ?

Cinétique

Exercice C.3 - Suivi cinétique par spectrophotométrie [⋆⋆]

Concours : Banque PT
Année du CR : 2024

On considère la réaction

$$2\,I^-(aq) + S_2O_8{}^{2-}(aq) = 2\,SO_4{}^{2-}(aq) + I_2(aq)$$

On fait un suivi par spectrophotométrie sachant que seul le diiode absorbe à $\lambda = 550$ nm.

On admet que la réaction admet un ordre et on note $v = k[S_2O_8{}^{2-}]^\alpha[I^-]^\beta$

On introduit à $t = 0$ 10 mL de peroxodisulfate $S_2O_8{}^{2-}$ à $c_1 = 1.10^{-2}$ mol/L et 10 mL d'ion I^- à $c_2 = 1$ mol/L.

Après un temps très long, on a $A_\infty = 0.58$
Le suivi donne :

$t(s)$	0	200	400	600	800
$A(t)$	0	0,15	0,27	0,35	0,41
$\ln\left(\dfrac{A_\infty}{A_\infty - A(t)}\right)$	0	0,3	0,6	0,9	1,2

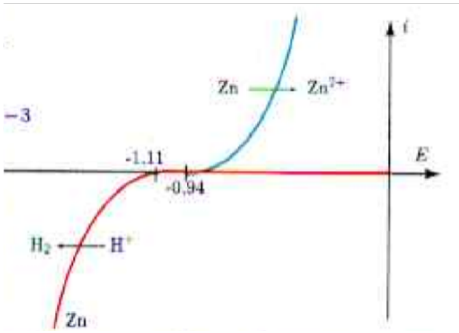
Données : $E^\circ(\mathrm{I_2}/\mathrm{I^-}) = 0,54$ V et $E^\circ(\mathrm{S_2O_8}^{2-}/\mathrm{SO_4}^{2-}) = 2$ V

1. La réaction est-elle favorisée thermodynamiquement ?
2. Justifier que $\alpha = 1$. Vérifier graphiquement et déterminer k.
3. L'ordre global est de 2. Donner une méthode expérimentale permettant d'aboutir à ce résultat.

Electrochimie

Exercice C.4 - Electrozingage [⋆⋆]

Le diagramme intensité-potentiel du couple $\mathrm{Zn^{2+}/Zn}$ est représenté ci-contre.



On donne $E^0(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0,76$ V ; $E^0(\mathrm{Fe^{2+}/Fe}) = -0,45$ V ; $\rho_{Zn} = 7,134$ g.cm^{-3} ; $M_{Zn} = 65,4$ g.mol^{-1}, $F = 96500$ C.mol^{-1}.
Pour protéger une électrode de fer contre la corrosion, il est possible de la recouvrir d'une fine couche de zinc. Pour cela on crée un électrolyseur avec une électrode de zinc plongeant dans une solution électrolytique à $pH = 5,0$ contenant des ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ à $C = 1,0.10^{-6}$ mol.$^{-1}$.

1. Expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur ; représenter le montage avec le sens de la tension aux bornes du générateur et donner les demi-équations qui doivent se faire aux bornes des électrodes.
2. La cuve possède une résistance $R = 5\,\Omega$ à une intensité $i = 1,0$ A ; quelle tension faut-il imposer pour réaliser l'électrolyse attendue ?
3. L'électrode d'acier est un cylindre de rayon $a = 0,5$ cm et de longueur $L = 10,0$ cm ; combien de temps faut-il pour qu'elle soit recouverte d'une épaisseur $e = 10\,\mu$m de zinc ?
4. En introduisant une électrode à hydrogène, cela change-t-il quelque chose ?

Exercice C.5 - Etamage [⋆⋆]

Concours : Banque PT
Année du CR : 2024

Une canette ou une boîte de conserve est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain permettant de la protéger contre la corrosion. La proportion de carbone dans l'acier étant minoritaire, on assimilera ses propriétés d'oxydoréduction à celles du fer métallique.

On étudie l'étamage par électrolyse d'un échantillon de fer de 240 cm^2. L'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions $\mathrm{Sn^{2+}}$ à 1 mol/L et divers additifs inertes du point de vue de l'électrolyse permettant de maintenir son pH à une valeur voisine de 0. La pièce de fer étamée constitue l'une des électrodes de la cellule d'électrolyse, l'autre étant constituée d'étain Sn(s) . L'électrolyse est réalisée sous une tension $U = 3,0$ V et un courant $I = 1,0$ A.

Données :

- ▷ Masse molaire $M_{Sn} = 118$ g/mol ;

- ▷ Le couple Sn^{2+} /Sn est rapide sur le fer et sur l'étain ;
- ▷ La surtension cathodique du couple H^+ /H_2 $\eta_c = -0,40$ V est la même sur le fer et sur l'étain ;
- ▷ Potentiels standard à 25 °C :

Couple	Fe^{2+} /Fe	Sn^{2+} /Sn	H^+ /H_2	O_2 /H_2O
$E°$ (V)	-0,44	-0,14	0,00	1,23

1. Identifier l'anode et la cathode. Schématiser le dispositif utilisé, en précisant le sens du courant et la polarité du générateur.
2. Représenter les courbes intensité-potentiel pertinentes.
3. À partir des courbes tracées, identifier les réactions électrochimiques anodique et cathodique. Un léger dégagement gazeux est observé au niveau de la pièce de fer : proposer une explication.
4. Déterminer la masse m maximale d'étain déposée sur le fer pour une durée d'électrolyse $\Delta t = 5$ min.
5. Calculer l'énergie consommée pendant cette même durée.

Thermochimie

Exercice C.6 - Monoxyde de carbone [⋆]

Concours : Banque PT
Année du CR : 2016

$$C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$$

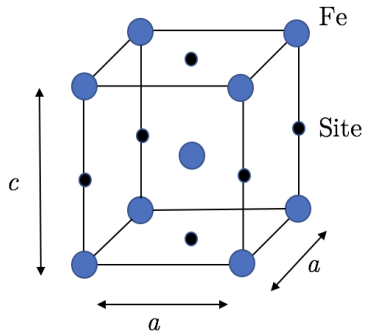
1. Donner le nombre d'oxydation du carbone dans chaque réactif et produit. De quel type de réaction s'agit-il ?
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Est-ce une réaction endothermique ou exothermique ?
3. Le système est à l'équilibre. Quel est l'effet de :
   - Une augmentation isotherme de pression
   - Une augmentation isobare de température
4. La constante de réaction vaut $K° = 15$ dans les conditions de l'expérience. La pression partielle de CO est 0,3 bar. Calculer la pression partielle de CO_2 et la pression totale. Si la pression totale est de 1 bar, calculer les nouvelles pressions partielles.

Données :

	C(s)	CO_2(g)	CO(g)
$\Delta_f H°$ (kJ/mol)	?	-393,5	-110,5

Exercice C.7 - Alliage fer carbone

Alliage fer et carbone

Un acier est un alliage de fer et de carbone. Le carbone est ajouté en faible quantité entre 0,2% et 2% en masse. Il confère à l'acier une très grande dureté.
Les atomes de carbone occupent des sites interstitiels de la structure cristalline du fer. Il existe deux variétés allotropiques stables de l'acier. Pour une température inférieure à environ 900°C, la forme stable est la *ferrite* de structure cubique centrée comme le fer α. Pour une température supérieure à cette valeur, la forme stable est l'austénite qui est de structure cubique faces centrées, comme le fer γ.
La ferrite ne peut contenir que très peu de carbone (maximum 0,035%) en raison de la petite taille de ses sites interstitiels. Au contraire, le carbone est très soluble dans l'austénite car ses sites interstitiels sont beaucoup plus grands. Pour obtenir un acier à forte teneur en carbone, on utilise le procédé de *trempe*. La pièce en acier est chauffée lentement en présence de carbone au-delà de 900°C afin que les atomes de carbone aient le temps de diffuser vers les cristaux d'austénite qui se forment. La trempe consiste à refroidir subitement la pièce en la trempant dans l'eau de manière à figer les atomes de carbone dans la structure cristalline avant qu'ils n'aient le temps de sortir par diffusion. On obtient alors une forme riche en carbone à température ambiante appelée *martensite*. La structure cristalline martensite est proche de la structure cubique centrée du fer α mais la maille moyenne est légèrement déformée dans une direction ce qui lui donne une forme parallélépipédique à base carrée. Elle est donc caractérisée par deux paramètres de maille a et$c$, le paramètre c augmente avec le pourcentage de carbone.

1. La solubilité du carbone est-elle plus grande dans l'austénite ou la ferrite ?
2. Déterminer le nombre d'atomes de fer présents pour un atome de carbone dans une martensite comportant 0,5% de carbone (pourcentage massique).
3. En déduire la proportion de sites occupés pour une telle martensite.
4. La figure suivante montre la maille de martensite avec les atomes de fer et les sites interstitiels pouvant être occupés par des atomes de carbone. En considérant les paramètres moyens $a = 287$ pm et $c = 291$ pm et en supposant que le rayon des atomes de fer est $r = 124$ pm, déterminer l'habitabilité des sites dans la maile moyenne
5. Sachant que les atomes de carbone ont un rayon évalué à 77 pm, quels sites peuvent-ils occuper sans déformer la maille moyenne ?
6. Le paramètre c augment avec la teneur en carbone. Proposer une explication.