DS 1

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont **interdites**.

Le sujet est composé de parties indépendantes, que vous pouvez traiter dans le désordre.

I. Questions de cours

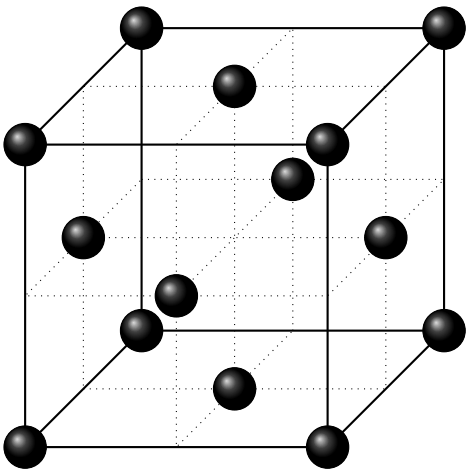
Répondre aux questions de cours suivantes en une ou deux lignes maximum.

1. Que représente le nombre A d'un atome ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$?

2. Donner la configuration électronique de ${}_{11}\mathrm{Na}$.

3. Donner le schéma de Lewis de la molécule d'eau.

4. Déterminer la population de la maille cubique faces centrées représentée ci-dessous.



5. Exprimer l'activité chimique d'un liquide.

6. Exprimer l'activité chimique d'un gaz de pression partielle P_i.

7. Énoncer la loi d'Arrhenius, puis préciser le nom des différentes grandeurs.

8. Donner l'équation de la réaction d'auto-protolyse de l'eau.

9. Définir une médiamutation.

10. Exprimer le produit de solubilité K_s de la réaction de dissolution : $\mathrm{A}_\alpha\mathrm{B}_{\beta(\mathrm{s})} = \alpha\,\mathrm{A}^{n+}_{(\mathrm{aq})} + \beta\,\mathrm{B}^{m-}_{(\mathrm{aq})}$.

II. MOXIE

Mars Oxygen ISRU Experiment, littéralement « expérience d'utilisation in situ des ressources en oxygène de Mars », ou MOXIE, est un instrument du rover Perseverance qui a atterri sur la planète Mars le 18 février 2021. Il est destiné à démontrer la faisabilité de la production de dioxygène sur Mars par électrolyse à oxyde solide, appelée SOEC en anglais, du dioxyde de carbone qui constitue 95% de l'atmosphère martienne. Le 20 avril 2021, MOXIE a produit un total de 5,4 g de dioxygène en une heure, ce qui peut permettre à un astronaute de respirer normalement pendant une dizaine de minutes. MOXIE aspire, compresse et chauffe les gaz atmosphériques martiens au travers d'un filtre, d'un compresseur à spirale et d'éléments chauffants isolés thermiquement, puis scinde le dioxyde de carbone CO_2 en dioxygène O_2 et monoxyde de carbone CO par électrolyse à oxyde solide. Une SOEC présente le fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde

solide, appelée SOFC. Nous commencerons par l'étude d'une pile électrochimique classique pour comprendre le principe de fonctionnement de la pile à combustible, puis du module d'électrolyse MOXIE.

On donne :

- les potentiels standards : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\,V$; $E^\circ_{H^+/H_2} = 0\,V$; $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\,V$; $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\,V$;
- les masses molaires : $M_H = 1{,}0\,g\cdot mol^{-1}$; $M_C = 12{,}0\,g\cdot mol^{-1}$; $M_O = 16{,}0\,g\cdot mol^{-1}$.

On considère la pile classique constituée de deux demi-piles séparées par un pont salin : une électrode de zinc solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ et une électrode de cuivre solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$.

11. Réaliser un schéma de cette pile électrochimique classique.

12. Écrire la demi-équation électronique se produisant à l'anode, en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

13. Écrire la demi-équation électronique se produisant à la cathode, en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

14. Quelle est la nature des porteurs de charge dans les fils électriques ? Préciser leur sens de circulation.

15. Quelle est la nature des porteurs de charge dans le pont salin ? Rappeler le rôle de ce pont.

La pile à combustible considérée est alimentée en dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ et dioxygène gazeux $O_{2(g)}$. Les couples oxydo-réducteurs sont : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$. Le cœur de la pile est composé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. Le réactif oxydé est appelé le combustible de la pile.

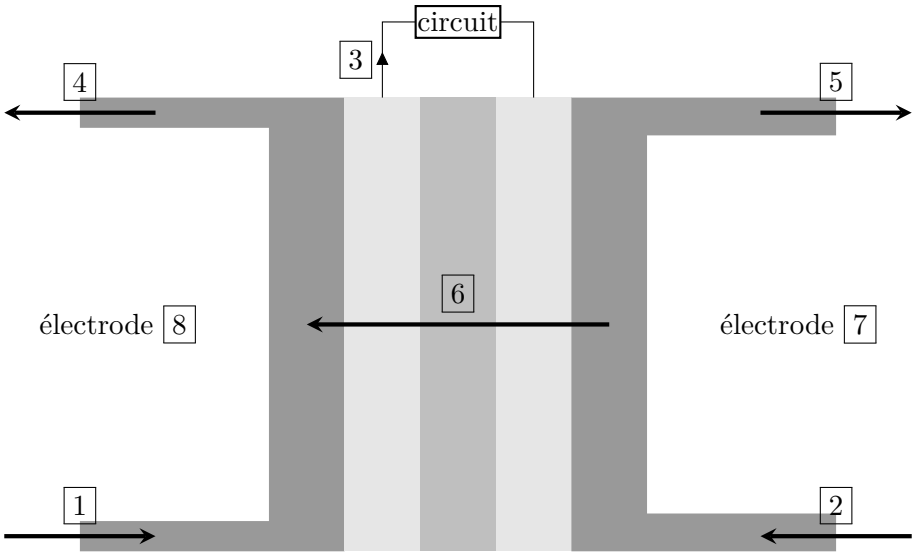
16. Parmi les espèces chimiques présentes dans ces couples, laquelle constitue le combustible ?

17. Écrire les deux demi-équations électroniques de cette pile à combustible.

18. Écrire les formules de Nernst associées à ces deux couples (on considérera un fonctionnement à la température ambiante de 298 K).

19. Exprimer la force électromotrice de cette pile en fonction des potentiels standards, de la pression standard et des pressions partielles des gaz.

Une variante de la pile à combustible est une pile à oxydes solides (SOFC en anglais), dans laquelle les ions oxyde O^{2-} migrent de la cathode alimentée en air vers l'anode alimentée en dihydrogène et où l'eau est produite. Elle est schématisée ci-dessous. Une telle pile à combustible de type SOFC utilise comme oxyde solide la zircone stabilisée à l'yttrium (YZS en anglais) correspondant à une substitution partielle d'ions zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2.



20. Associer chacun des huit numéros du schéma ci-dessus à la liste suivante : $H_{2(g)}$; $\left(H_2O_{(l)} + H_{2(g)}\right)$; air (dont $O_{2(g)}$) ; air appauvri ; O^{2-} ; anode ; cathode ; électrons.

21. La cathode constitue-t-elle le pôle positif ou négatif ? Justifier.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à environ 2 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 300 km.

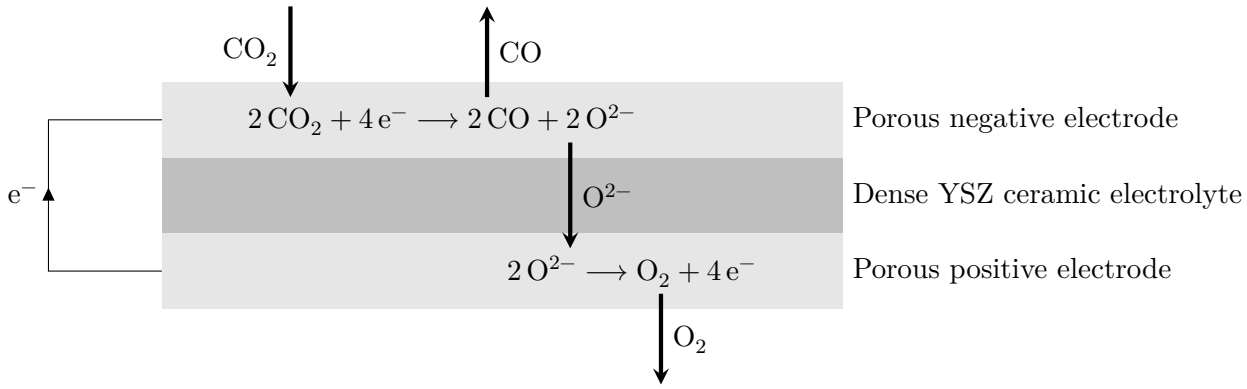
22. Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse.

23. En supposant que le dihydrogène est stocké à 25°C sous la pression atmosphérique, calculer le volume occupé par cette quantité de gaz, puis commenter la valeur obtenue.

On considère maintenant l'électrolyse de l'eau $H_2O_{(l)}$ qui correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à la formation par voie électrochimique de $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ par l'application d'un courant électrique au travers de deux électrodes séparées par un électrolyte.

24. Donner l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau.

Le modèle thermodynamique de l'expérience ISRU sur l'oxygène de Mars est présenté schématiquement ci-dessous.



25. À partir de ce modèle, écrire l'équation-bilan de la réaction de l'électrolyseur utilisant le $CO_{2(g)}$ de l'atmosphère martienne.

26. Dans quel but l'électrolyse du dioxyde de carbone peut-elle être utile sur Mars ?

III. Autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures.

III.1. Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires, comme la craie, mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure, mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

27. Donner un schéma de Lewis pour l'ion carbonate CO_3^{2-} et pour l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

On donne les constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 à 298 K : $K_{a1} = 10^{-6,4}$ et $K_{a2} = 10^{-10,3}$.

28. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydrogénocarbonate et acide carbonique.

29. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate.

On donne la constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K : $K_s = 10^{-8,4}$.

30. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction de K_s, puis calculer sa valeur à 298 K.

On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate.

31. Justifier qualitativement qu'une diminution du pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

32. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

33. En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux.

III.2. Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium. Pour cela, on étudie selon deux méthodes l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ et un volume $V_0 = 100\,\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équation de la réaction s'écrit :

$$CaCO_{3(s)} + 2\,H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + Ca^{2+}_{(aq)}.$$

On considère que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

34. Sachant que l'acide chlorhydrique est un acide fort, déterminer le pH de la solution d'acide chlorhydrique.

Dans une première expérience, on mesure l'évolution de la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V = 1{,}0\,\text{L}$ à la température de $T = 25°\text{C}$.

35. Exprimer l'avancement ξ de la réaction en fonction de la pression du dioxyde de carbone P_{CO_2} et des autres paramètres de l'énoncé.

On en déduit le tableau de valeurs suivant :

t (s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
ξ (mmol)	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	2,87

Dans une deuxième expérience, on mesure l'évolution du pH de la solution au cours du temps.

36. Exprimer l'avancement ξ de la réaction en fonction du pH de la solution et des autres paramètres de l'énoncé.

On en déduit le tableau de valeurs suivant :

t (s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
ξ (mmol)	0,50	0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

37. Les deux expériences réalisées sont-elles cohérentes entre elles ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus, on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $H^+_{(aq)}$. On supposera que la vitesse volumique de réaction peut s'exprimer sous la forme :

$$v = k\,[H^+]^\alpha$$

avec α l'ordre de la réaction.

38. Exprimer la vitesse volumique de réaction en fonction de la dérivée de $[H^+]$.

39. En supposant que la réaction est d'ordre 0, établir l'expression de $[H^+]$ en fonction du temps, puis en déduire que l'avancement vérifie alors la relation :

$$\xi = k\,V_0\,t.$$

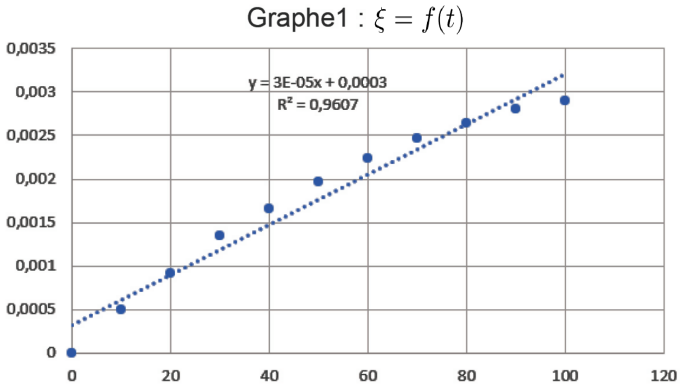
40. En supposant que la réaction est d'ordre 1, établir l'expression de $[H^+]$ en fonction du temps, puis en déduire que l'avancement vérifie alors la relation :

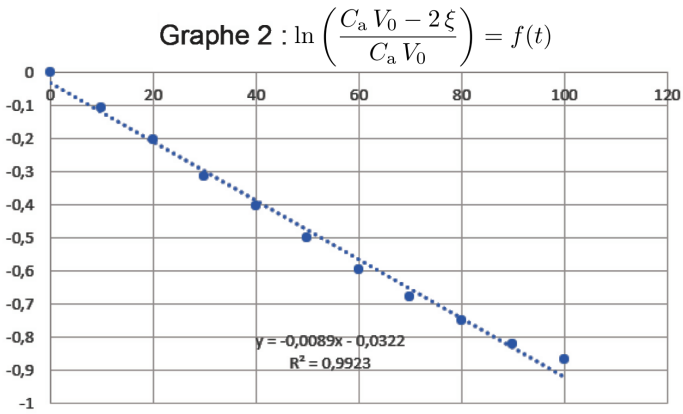
$$\ln\left(\frac{C_a\,V_0 - 2\,\xi}{C_a\,V_0}\right) = -2\,k\,t.$$

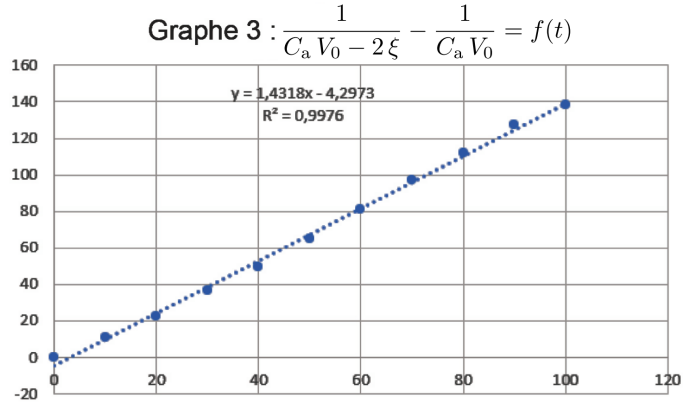
41. En supposant que la réaction est d'ordre 2, établir l'expression de $[H^+]$ en fonction du temps, puis en déduire que l'avancement vérifie alors la relation :

$$\frac{1}{C_a\,V_0 - 2\,\xi} - \frac{1}{C_a\,V_0} = \frac{2\,k\,t}{V_0}.$$

On trace ci-dessous plusieurs graphes à partir de l'avancement obtenu expérimentalement, et on superpose les régressions linéaires réalisées.







42. À l'aide des graphes tracés, déterminer l'ordre de la réaction en justifiant votre réponse.

43. En déduire la valeur de la constante de vitesse k, dont on précisera l'unité.

IV. Solution commerciale d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. Il est utilisé comme décapant et comme détartrant, notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire. Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à $P_{min} = 24\%$ en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 24 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $HCl_{(g)}$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale. On donne pour les applications numériques :

- $d = 1{,}2$ la densité de la solution commerciale ;
- $M = 36\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire du chlorure d'hydrogène.

IV.1. Détermination de la composition de la solution commerciale

Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort et réagit totalement avec l'eau pour former l'ion hydronium $H_3O^+_{(aq)}$ et l'ion chlorure $Cl^-_{(aq)}$, composant l'acide chlorhydrique.

44. Écrire la réaction chimique mise en jeu lors de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.

45. Déterminer la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

IV.2. Dosage de la solution commerciale par suivi colorimétrique

La solution commerciale est diluée 500 fois afin de préparer une solution S_0 de concentration molaire C_0.

Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume $V_0 = 10{,}0\,\text{mL}$ de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1{,}00.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé $V_{b,éq} \approx 16\,\text{mL}$.

46. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

47. Calculer la constante d'équilibre à 298 K de cette réaction, puis justifier qu'elle puisse être utilisée comme réaction de dosage.

48. Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

On donne les zones de virage de trois indicateurs colorés acido-basiques :

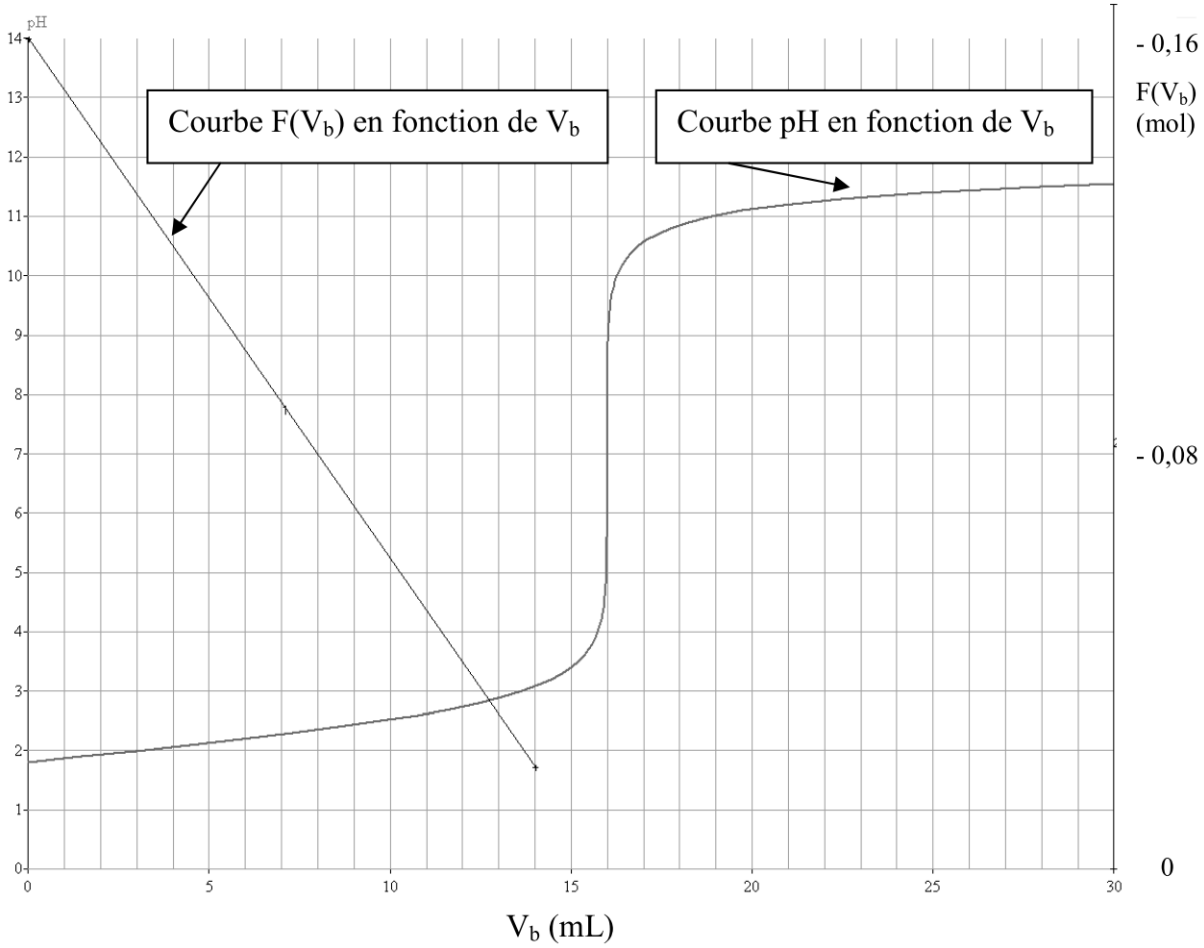
- Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3,1 à 4,4 ;
- Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6,0 à 7,6 ;
- Phénolphtaléine : zone de virage pour pH variant de 8,2 à 10,0.

49. Parmi ces trois indicateurs colorés, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage, en justifiant votre réponse.

IV.3. Dosage de la solution commerciale suivi par pH-métrie

Un dosage colorimétrique étant peu précis, on souhaite améliorer la détermination du volume équivalent en effectuant un dosage suivi par pH-métrie. Un volume $V_0 = 10{,}0\,\text{mL}$ de la solution S_0 de concentration C_0 est placé dans un bécher, dans lequel sont plongées les électrodes reliées à un pH-mètre. Le pH est relevé après introduction, mL par mL, d'une solution d'hydroxyde de sodium étalon de concentration molaire $C_b = 1{,}00.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe de dosage obtenue est présentée ci-dessous. La détermination du point équivalent n'est pas réalisée à l'aide de la méthode des tangentes, mais à l'aide d'une autre méthode, appelée méthode de Gran.



50. Avant l'équivalence, c'est-à-dire pour $V_\text{b} < V_{\text{b,éq}}$, établir à l'aide d'un tableau d'avancement l'expression littérale de la concentration molaire $[H_3O^+]$ en fonction de C_0, C_b, V_0 et V_b.

51. En utilisant la relation à l'équivalence reliant C_0, V_0, C_b et $V_{\text{b,éq}}$, donner l'expression littérale de $[H_3O^+]$ avant l'équivalence en fonction de C_b, V_0, V_b et $V_{\text{b,éq}}$.

On définit la grandeur $F(V_\text{b}) = 10^{-pH}\,(V_0 + V_\text{b})$, qui est calculée grâce aux mesures expérimentales.

52. Montrer que cette grandeur peut s'exprimer :

$$F(V_\text{b}) = C_\text{b}\left(V_{\text{b,éq}} - V_\text{b}\right).$$

53. Expliquer comment le tracé de la grandeur $F(V_\text{b})$ en fonction de V_b permet d'obtenir le volume équivalent $V_{\text{b,éq}}$, puis déterminer $V_{\text{b,éq}}$.

54. Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium dans la solution S_0.

55. En déduire la concentration molaire C_com de la solution commerciale.

56. Déterminer la masse de chlorure d'hydrogène dissous dans 1 L de la solution commerciale.

57. En déduire le pourcentage massique de chlorure d'hydrogène dissous dans la solution commerciale. L'information sur l'étiquette était-elle correcte ?