DS n°1
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE

Problème n°1 : Chlore et eau de Javel (CCINP PSI 2020)

Classification périodique des éléments

Q1. À quelle période et quelle colonne appartiennent les éléments $^{23}_{11}Na$ et $^{35,5}_{17}Cl$? Préciser la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

Q2. À quelle famille ou groupe appartient le sodium ? Le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille que le chlore.

Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse

On appelle solubilité d'une espèce la quantité maximale de cette espèce initialement solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Cette quantité est maximale lorsqu'il reste à l'équilibre une partie du solide non dissoute. La solubilité est notée s et s'exprime usuellement en $mol{\cdot}L^{-1}$.

On se propose de déterminer expérimentalement la solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse à température ambiante.

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, on ajoute environ 60 g de chlorure de sodium. Bien qu'on agite suffisamment longtemps, il reste une partie du solide qui ne s'est pas dissout. On filtre et on récupère le filtrat qu'on dilue au millième. La mesure de la conductance de cette solution diluée donne G = 780 µS.

On a réalisé par ailleurs la courbe d'étalonnage G = f(C) pour différentes solutions de chlorure de sodium (figure 1), avec C la concentration exprimée en $mmol{\cdot}L^{-1}$.

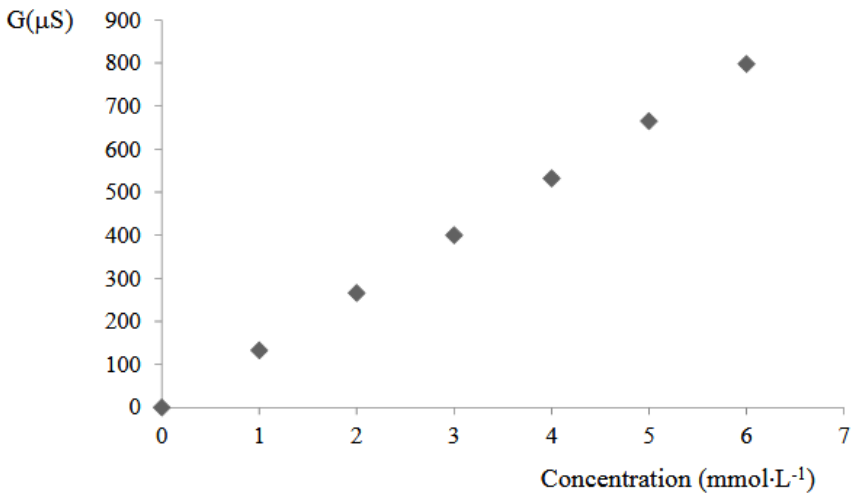


Figure 1 - Courbe d'étalonnage

Q3. De quoi dépend la conductivité électrique d'une solution ? Laquelle des deux cellules A ou B, photographiée (figure 2) est associée au conductimètre ? À quel type de mesure peut servir l'autre cellule ?

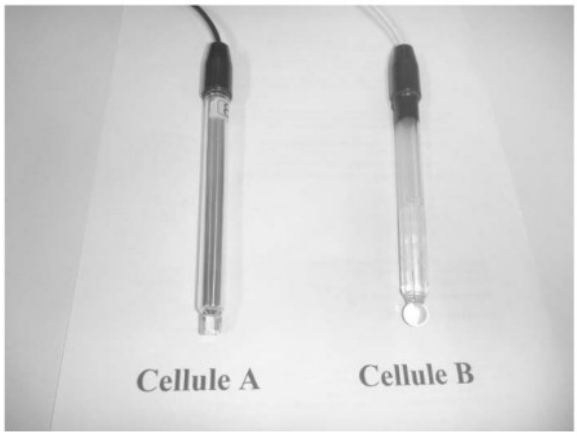


Figure 2 - Cellules

Q4. Déterminer la solubilité s du chlorure de sodium à température ambiante.

Diagramme potentiel – pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (figure 3) sont respectivement HClO, Cl^-, ClO^-, $Cl_{2(aq)}$ et $I_{2(aq)}$, IO_3^-, I^-. Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de 0,1 mol·L^{-1}.

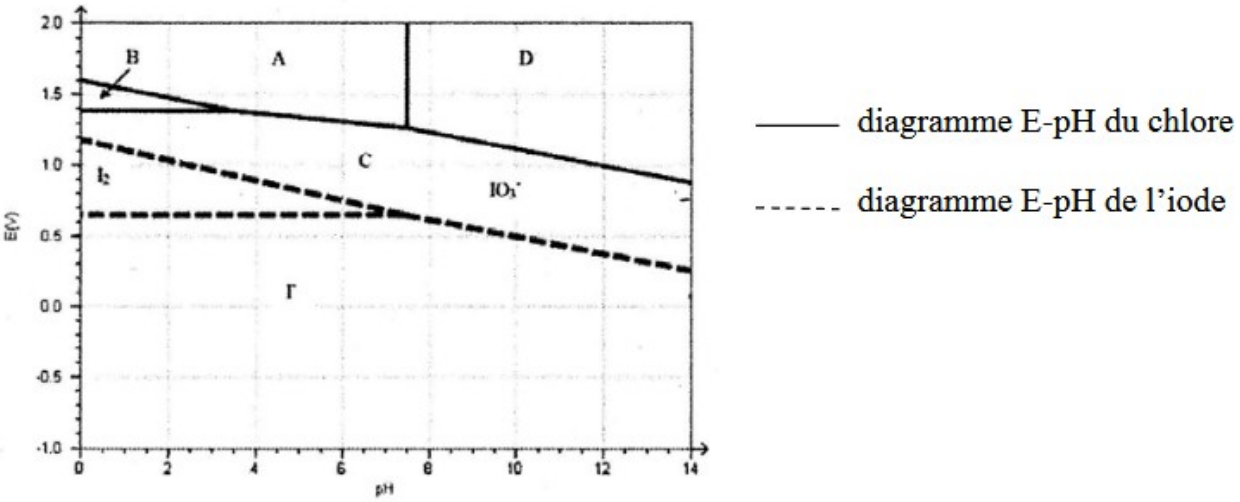


Figure 3 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Q5. Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.

Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^-. On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial.

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue. Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+, I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium (2 Na^+, $S_2O_3^{2-}$) de concentration connue C_1. On note $V_{éq}$ le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

Q6. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?

Q7. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

Q8. Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

Q9. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

Q10. Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init}, $V_{éq}$ et C_1.

Problème n°2 : Les complexes de fer (Agrégation Externe de Sciences Physiques option Physique 2019)

B - Étude de complexes du fer avec les ions cyanure

Les ions cyanure CN^- forment avec les ions fer (II) et fer (III) des complexes très stables de formules $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Étude d'un sel mixte $K_x\ Zn_y\ (Fe(CN)_6)_z$.

Certains solides ioniques sont formés à partir de plus de deux ions et sont appelés sels mixtes. On cherche à déterminer la formule d'un tel solide par potentiométrie.

Protocole :

Placer dans un bécher un volume V_0 égal à 25,0 mL d'une solution aqueuse obtenue par dissolution de $K_3Fe(CN)_6$ à la concentration C_0 égale à $2{,}50\times10^{-2}$ mol·L^{-1} et un volume V_0 égal à 25,0 mL d'une solution aqueuse obtenue par dissolution de $K_4Fe(CN)_6$ à la même concentration. Plonger dans la solution une électrode de platine et une électrode au calomel saturée (ECS). Les relier au voltmètre. Doser à l'aide d'une solution de sulfate de zinc de concentration C = 0,100 mol·L^{-1}. Dès la première goutte de réactif titrant versé, on observe la formation d'un précipité.

La figure 2 donne la courbe de titrage potentiométrique obtenue $U = E_{Pt} - E_{ECS}$ en fonction du volume V de réactif titrant versé ; le volume à l'équivalence vaut 9,4 mL.

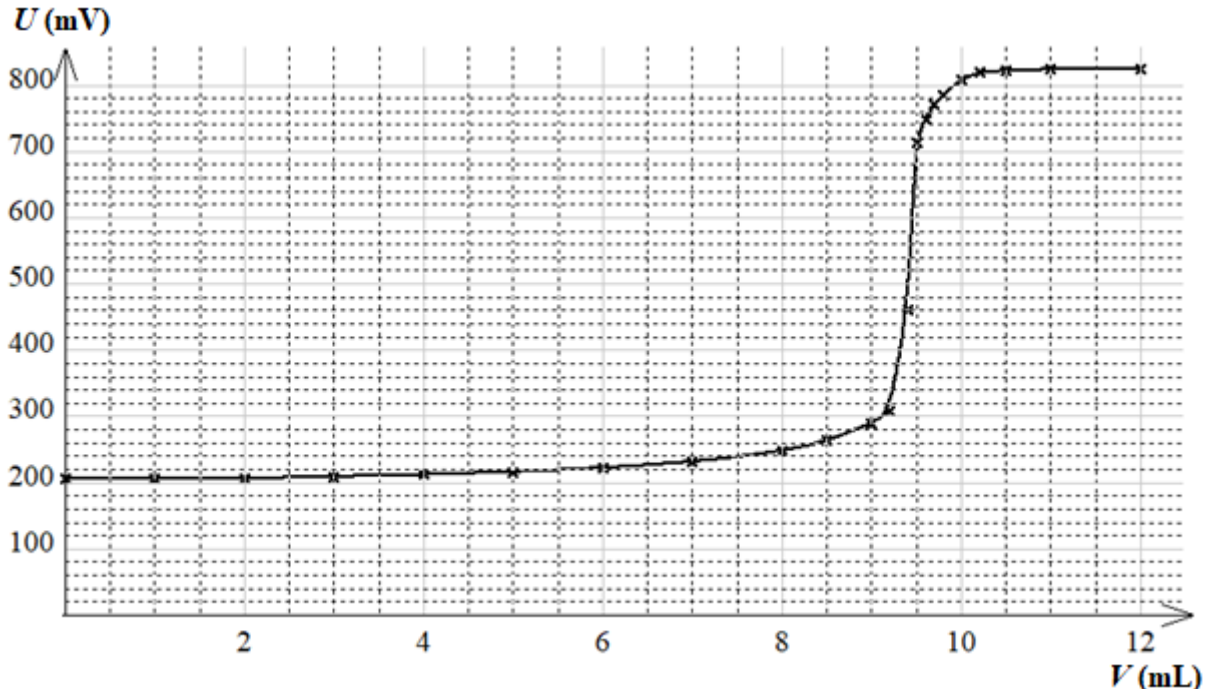


Figure 2 : Courbe de titrage potentiométrique

Q18. Faire un schéma annoté de l'électrode au calomel saturée. Expliquer pourquoi cette électrode peut servir d'électrode de référence.

Q19. Déduire du sens de variation de la courbe de titrage lequel des deux complexes du fer a réagi avec les ions zinc.

Q20. Déterminer la valeur expérimentale du rapport des nombres stœchiométriques y/z du solide $K_x\ Zn_y\ (Fe(CN)_6)_z$.

Q21. En déduire la nécessité d'une co-précipitation des ions potassium et zinc et la formule du sel mixte en prenant pour (x, y, z) les plus petits entiers possibles.

Q22. La structure cristalline de ce sel mixte est la suivante : les anions complexes occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, les cations métalliques occupant certains sites octaédriques et tétraédriques, chaque type de site n'accueillant que des ions de même nature. Préciser la localisation de ces deux types de sites et montrer que les ions Zn^{2+} ne peuvent pas occuper les sites octaédriques.

Q23. En déduire la nature et le taux d'occupation des sites occupés par chaque cation.

Q24. Exprimer la masse volumique de ce solide, en fonction notamment du paramètre de maille a.

Influence de la précipitation du sel mixte sur les propriétés redox du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Dans un bécher, on introduit V_0 = 20,0 mL de la solution contenant $[Fe(CN)_6]^{4-}$ à la concentration C_0 égale à 0,025 mol·L^{-1}, 50 mL d'eau puis on verse 5,0 mL d'une solution contenant des ions triiodure I_3^- à la concentration C_I égale à 0,025 mol·L^{-1}.

Q25. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange, calculer sa constante d'équilibre à 298 K et en déduire la liste des espèces majoritaires dans l'état final.
Aide : il est utile de calculer le potentiel standard du couple $E°(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-})$.

On ajoute alors 20,0 mL de la solution de sulfate de zinc à C = 0,100 mol·L^{-1} : il se forme un solide et la solution prend une couleur brune caractéristique des ions triiodure.

Q26. Interpréter les observations expérimentales lors de l'ajout des ions zinc et écrire l'équation de la réaction correspondante.

Q27. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.

Q28. Conclure sur l'influence de la précipitation du complexe sur les propriétés redox du couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9{,}65.104$ $C \cdot mol^{-1}$

On prendra RT/F.ln(10) = 0,06 V à 298 K

Masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) :

élément	H	C	N	O	Na	S	Cl	Fe
M ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	32,0	35,5	55,8

Produits de solubilités K_s :
$Fe(OH)_3$: $pK_s = 38$
$K_x Zn_y (Fe(CN)_6)_z$: $pK_s = 35{,}4$

Constantes de formation de complexes β :
$[Fe(CN)_6]^{4-}$: $\log \beta = 24{,}0$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$: $\log \beta' = 31{,}0$

Potentiels standard d'oxydo-réduction E° :
Fe^{3+}/Fe^{2+} : E° = 0,77 V
$K^+/K_{(s)}$: E° = -2,92 V
$H^+/H_{2(g)}$: E° = 0,00 V
$O_{2(g)}/H_2O$: E° = 1,23 V
Zn^{2+}/Zn : E° = -0,76 V
I_3^-/I^- : E° = 0,54 V

Potentiel de l'électrode au calomel saturée par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E_{ECS} = 0{,}248$ V

Problème n°3 : Le stockage de l'électricité (CCP TSI 2018)

Partie 1 – Définition du cahier des charges

On estime à 20 kW la puissance nécessaire pour faire rouler une voiture sur route plate par vent nul. On souhaite comparer différents moyens permettant d'utiliser cette voiture pendant une heure.

Voici quelques données techniques :

- énergie massique du carburant sans plomb 98 : $W_1 = 12{,}3\ kW\cdot h\cdot kg^{-1}$
- constante des gaz parfaits $R = 8{,}3\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
- pression ambiante : $P_0 = 1$ bar $= 10^5$ Pa
- température ambiante : $\theta_0 = 25°C$
- masse molaire de l'hydrogène H : $M_H = 1{,}0\ g\cdot mol^{-1}$

Q1. Calculer l'énergie nécessaire pour assurer ce trajet d'une heure en watt.heures (W.h) puis en joules.

Q2. Calculer la masse m_1 de carburant sans plomb 98 nécessaire.

En menant le même raisonnement, on peut prouver qu'il faudrait installer une batterie lithium-ion pesant $m_2 = 160$ kg ou stocker $m_3 = 0{,}600$ kg de dihydrogène pour alimenter une pile à combustible.

Q3. Le dihydrogène étant considéré comme un gaz parfait, quel volume occuperait une telle quantité de dihydrogène s'il était stocké à pression et température ambiantes ?

Q4. Dans le but d'assurer l'autonomie des voitures dans un avenir proche :

- à quelle condition peut-on envisager de remplacer les carburants fossiles par des batteries ?
- à quelle condition peut-on envisager de remplacer les carburants fossiles par des piles à combustible ?

Partie 2 – Problématique du stockage

Pour pallier le problème identifié en partie 1, des études s'intéressent à l'acide méthanoïque comme carburant potentiel pour des piles à combustible. L'acide méthanoïque de formule HCOOH est naturellement sécrété par des fourmis, d'où son nom usuel d'acide formique. On donne les masses molaires M, les numéros atomiques Z et les nombres de masse A des atomes suivants :
Pour l'hydrogène H : $M_H = 1{,}0\ g\cdot mol^{-1}$, $Z_H = 1$, $A_H = 1$
Pour l'oxygène O : $M_O = 16{,}0\ g\cdot mol^{-1}$, $Z_O = 8$, $A_O = 16$
Pour le carbone C : $M_C = 12{,}0\ g\cdot mol^{-1}$, $Z_C = 6$, $A_C = 12$

Q5. Donner la représentation de Lewis de l'acide méthanoïque.

Pour une solution aqueuse d'acide formique de concentration initiale $10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$, la mesure du pH à l'équilibre donne pH = 2,9.

Q6. D'après ces données, l'acide formique est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifier précisément votre réponse.

Dans la suite de cette partie, le candidat pourra se référer au document 1, d'après le communiqué de presse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) du 30 novembre 2010.

Document 1 – De l'acide formique au dihydrogène

Le dihydrogène est souvent désigné comme le futur remplaçant des carburants fossiles. Il est facilement produit à partir d'énergie électrique. Écologique et performant, il n'en présente pas moins de nombreux inconvénients. Extrêmement inflammable, il doit être stocké dans d'encombrantes bouteilles pressurisées, autant d'obstacles à son utilisation, que les scientifiques de l'EPFL et leurs confrères du Leibniz-Institut für Katalyse ont levés, en stockant le dihydrogène sous la forme d'acide formique. Grâce à un catalyseur et au CO_2 présent dans l'atmosphère, les scientifiques ont transformé le dihydrogène en acide formique. Plutôt qu'une lourde bouteille de fonte remplie de dihydrogène sous pression, ils obtiennent ainsi une substance très peu inflammable et liquide à température ambiante. Une solution pour accumuler l'énergie des sources renouvelables comme le solaire ou l'éolien, ou alimenter la voiture de demain. En novembre 2010, seconde étape. Les laboratoires sont parvenus à provoquer le phénomène inverse : par le biais d'une catalyse, l'acide formique retourne de manière totale à l'état de CO_2 et de dihydrogène, lequel peut ensuite être transformé en énergie électrique. Un prototype fonctionnel, peu encombrant et d'une puissance de deux kilowatts est d'ores et déjà au point. [...] Autre avantage par rapport au stockage conventionnel, le procédé permet de stocker presque le double d'énergie à volume égal. En effet, un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes de dihydrogène contre à peine 28 grammes pour un même volume de dihydrogène pur pressurisé à 350 bars.

On donne :

- densité de l'acide formique par rapport à l'eau : d = 1,22
- masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{eau} = 1{,}0.10^3\ kg\cdot m^{-3}$

Q7. Donner deux avantages que revêt l'utilisation de l'acide formique en tant que combustible plutôt que le dihydrogène.

Q8. Établir l'équation chimique permettant de créer du dihydrogène à partir de l'acide formique.

Q9. En déduire que l'affirmation du texte « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes de dihydrogène » est vérifiée.

Q10. Le projet de recherche envisage de réduire dans un premier temps le dioxyde de carbone en acide formique grâce à l'énergie électrique fournie par des panneaux solaires, puis dans un second temps d'utiliser une pile à combustible à acide formique pour obtenir de l'électricité. Commenter l'intérêt de chacune de ces deux opérations.

Partie 3 – Chimie du stockage

Le diagramme potentiel-pH présenté en figure 1 positionne les domaines de prédominances des espèces suivantes : le dioxyde de carbone CO_2, l'acide formique HCOOH et enfin l'ion méthanoate $HCOO^-$. En pointillés sont repérées les frontières correspondant aux couples oxydant-réducteur de l'eau. On prendra à une température de 298 K : RT/F.ln(10) = 0,06 V.

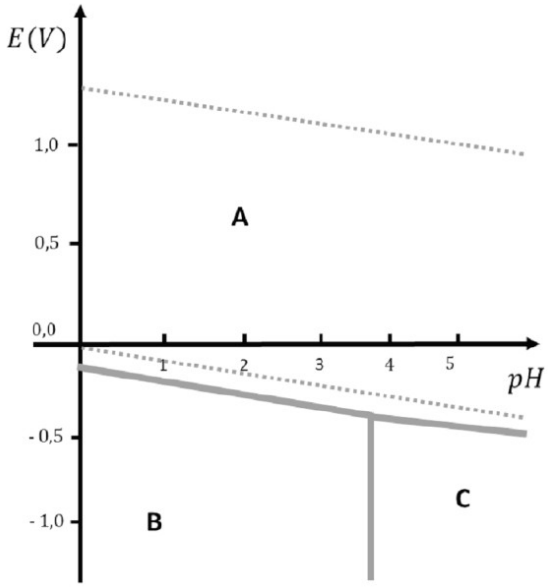


Figure 1 : Diagramme potentiel-pH de l'acide formique

Il est établi avec les conventions suivantes :
- concentration en espèce dissoute : $C_t = 10^{-2}$ mol·L^{-1}
- pression partielle des gaz : $P_{gaz} = 1$ bar

Q11. Affecter les espèces dans les domaines repérés A, B et C en détaillant votre raisonnement.

Q12. Déterminer le pK_a du couple acide base HCOOH/$HCOO^-$. Justifier votre réponse.

Q13. Déterminer la pente à la frontière entre les espèces A et B.

Q14. Quelle est la réaction attendue pour une solution aqueuse d'acide formique de pH = 2,9 ?

Partie 4 – Pile à combustible

Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène selon une réaction d'oxydo-réduction. Les deux réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène présent dans l'air. Les couples d'oxydo-réduction mis en jeu sont ceux de l'eau : $O_{2(g)}/H_2O$ et $H^+/H_{2(g)}$. Pour mettre en oeuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. La réaction est favorisée par la présence d'un catalyseur dont on ne mentionnera plus la présence par la suite. La pile débite dans une charge résistive modélisée par une résistance R.

Q15. Écrire les demi-équations électroniques relatives au fonctionnement de la pile.

Q16. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lorsque la pile débite.

Q17. Recopier et compléter le schéma de la pile à hydrogène présenté en figure 2 en repérant les espèces en présence à l'anode et à la cathode. Indiquer le sens conventionnel du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges. Indiquer les polarités des électrodes.

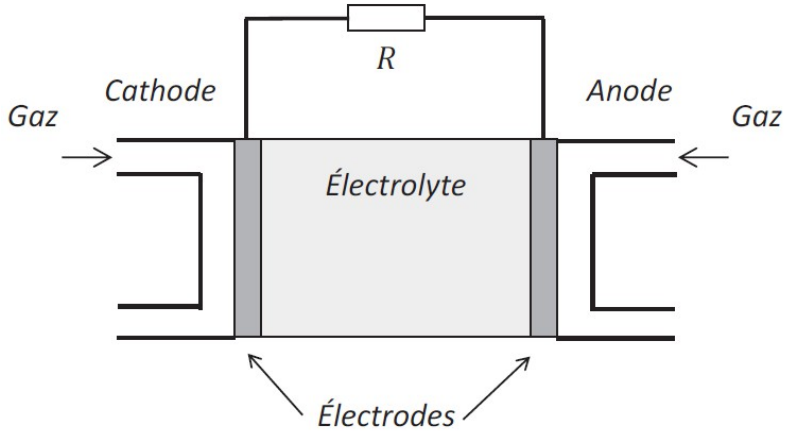


Figure 2 : Pile à combustible débitant sur une résistance R

Q18. Quelle est l'utilité de l'électrolyte ?

On estime à 500 moles la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour faire rouler une voiture sur une distance de 100 kilomètres.

Q19. Quelle est la quantité de matière de porteurs de charge n_{e^-} nécessaire pour parcourir 100 kilomètres ?

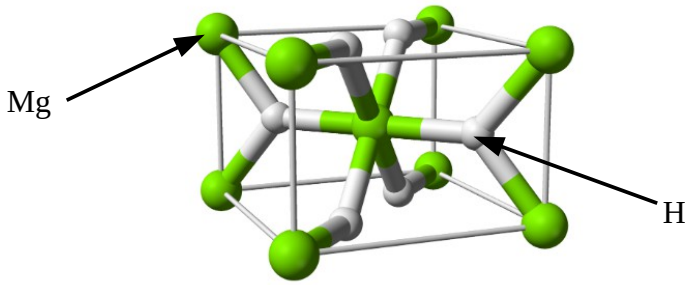
Q20. Quelle est la charge électrique Q libérée par ces porteurs de charge ? On donne le nombre de Faraday F = 96 500 $C \cdot mol^{-1}$.

Q21. En réalité, la pile à hydrogène est constituée de 256 cellules câblées en série, délivrant une tension de 0,7 V chacune. Elle développe par ailleurs une puissance totale de 20 kW. Déterminer le temps nécessaire pour parcourir la distance désirée de 100 kilomètres. Votre démarche sera clairement exposée.

Q22. Calculer la vitesse en km/h du véhicule équipé d'une telle pile à hydrogène. Conclure sur les améliorations à apporter à ce projet pour voir les voitures rouler à l'acide formique.

Partie 5 – L'hydrure de magnésium comme stockage de l'hydrogène (ENS 2nd concours 2019)

L'hydrure de magnésium se présente comme un moyen très prometteur en vue du stockage de l'hydrogène : moins risqué que le gaz comprimé, permettant de contenir davantage d'hydrogène et réversible. Nous allons étudier ce composé pour en déterminer les principales caractéristiques. Pour cela, une représentation simplifiée de la maille de ce composé est présentée ci-dessous :



On donne :
Numéros atomiques : $Z_H = 1$; $Z_{Mg} = 12$
Masses molaires : $M_H = 1{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{Mg} = 24{,}3\ g \cdot mol^{-1}$
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

Q23. Définir une maille en cristallographie.

Q24. Déterminer la formule brute de l'hydrure de magnésium.

Q25. Quelle est la coordinence (nombre de plus proches voisins) pour chaque type d'atome ?

Q26. Peut-on parler de liaisons covalentes dans ce cas ?

La maille est de un parallélépipède à base carrée de côté a = 452 pm, et de hauteur c = 302 pm.

Q27. Calculer la densité de ce cristal.

Q28. Déduire des questions précédentes la masse d'hydrogène par kg de cristal.

Q29. Comparer alors la masse de dihydrogène disponible par litre avec celles présentées dans le document 1. Conclure.