

Chimie des solutions aqueuses

Extrait de l'entête des sujets de la banque PT: « La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs. »

Problème 1: Piles à combustible (Extrait CCP, TSI, 2011)

L'une des technologies permettant la production d'énergie, tout en limitant celle des gaz indésirables, est la pile à combustible. Nous étudierons ici une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions H_3O^+ (noté aussi H^+_{aq}) dans laquelle le carburant utilisé est le dihydrogène.

B-1- Etude de la réaction dans une cellule

Une cellule de pile se compose de deux électrodes entre lesquelles est disposée une membrane électrolyte polymère. La température de fonctionnement est comprise entre 60 et 90 °C, afin que la membrane conserve ses capacités de rétention d'eau.

Les électrodes sont constituées de très petites particules de platine (2 à 3 nm) supportées par des poudres de carbone.

B-1-1 Modélisation simplifiée

Par soucis de simplification, nous symboliserons la pile par le schéma suivant :



- a- Ecrire le bilan des échanges électroniques se produisant :
 - à l'anode,
 - à la cathode.
- b- En déduire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de la pile étudiée.
- c- Calculer la force électromotrice de cette pile si la température est maintenue à 333 K et les pressions en $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ à 1 bar (on prendra $RT \ln 10 / F = 0,066 \text{ V}$ à 333 K et on considèrera que les potentiels standard conservent les mêmes valeurs qu'à 298 K).
- d- Préciser le rôle de la membrane électrolyte polymère ; pourquoi est-il nécessaire qu'elle conserve ses capacités de rétention d'eau ?

B-2- Association des cellules en série

Lorsque la pile débite une densité de courant de $0,5 \text{ A/cm}^2$, la tension aux bornes d'une cellule est d'environ $0,7 \text{ V}$. (Ne vous inquiétez pas de l'écart à la valeur calculée à la question B-1-1)

B-2-1 Quel est le nombre minimal de cellules, d'une surface efficace de 250 cm^2 , à associer en série pour obtenir une puissance de 75 kW nécessaire au fonctionnement d'un moteur électrique ?

B-2-2 Cette association fonctionne pendant 1 h. Quelle masse de dihydrogène a été consommée ?

Solutions aqueuses ; données à 298 K :

- L'équilibre $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$ a pour constante $K^\circ = 3,37 \cdot 10^{-2}$
- Constantes d'acidité K_a : $CO_{2(aq)} + H_2O / HCO_3^-$: $pK_{a1} = 6,4$; HCO_3^- / CO_3^{2-} : $pK_{a2} = 10,3$
- Produit ionique de l'eau K_e : $pK_e = 14$
- Produits de solubilité K_s : $Ca(OH)_{2(s)}$: $pK_s = 5,2$;
- Potentiels standard à $pH = 0$: $E^\circ(H^+_{(aq)} / H_{2(g)}) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(O_{2(g)} / H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Constantes :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $RT\ln 10/F = 0,060 \text{ V}$ à 298 K et $RT\ln 10/F = 0,066 \text{ V}$ à 333 K
- $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$
- $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Problème 2 : L'eau (Extrait Banque PT, 2004)

L'eau est le composé chimique le plus important des substances terrestres, toute vie animale ou végétale dépend de sa présence. Considérée et vénérée anciennement comme l'un des éléments vitaux, l'eau est devenue également de la plus grande importance aussi bien pour l'industrie que pour les besoins individuels.

III - Étude de la solubilisation de gaz et de solides dans l'eau**A - Dissolution du dioxyde de carbone**

On sait qu'à 25° C, lorsque l'eau liquide, initialement pure est saturée en dioxyde de carbone présent dans l'air, son pH atteint une valeur égale à 5,4.

Outre la réaction de dissolution, les réactions suivantes se produisent :



- 1°) Expliquer pourquoi le pH d'une eau laissée au contact de l'atmosphère à 25°C n'est pas neutre; quelle est la réaction prépondérante sur le plan acido-basique ?
- 2°) Que vaut la concentration molaire en dioxyde de carbone dans l'eau ? On indiquera et justifiera a posteriori les approximations légitimes, et on pourra utiliser les domaines de prédominances des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, hydrogénocarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-} .
- 3°) En déduire le nombre total de moles de dioxyde de carbone dissoutes dans un bécher qui contient 500 ml d'eau.
- 4°) L'existence d'une eau "dure" résulte de la réaction acido-basique de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ contenu dans une eau de pluie (qui a dissous du dioxyde de carbone de l'atmosphère), sur le carbonate de calcium (le calcaire du sol) $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$, solide dont le produit de solubilité K_S est fourni en annexe . Ecrire l'équation-bilan de cette réaction, sachant que l'hydrogénocarbonate de calcium est soluble dans ces conditions. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.

B - Dissolution des nitrates

Les nitrates étant généralement très solubles, une eau (initialement pure) a été polluée par du nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, totalement dissous sous forme d'ions Pb^{2+} et NO_3^- .

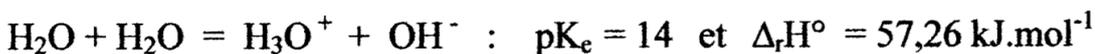
- 1°) En vous aidant des données fournies en annexe, préciser comment on peut mettre en évidence, sans faire varier le pH, la présence de plomb dans cette eau.
- 2°) Quelle masse maximale de ce nitrate a pu être dissoute dans un litre d'eau à 25°C et de pH égal à 7, sans que l'on ait pu constater la précipitation de l'hydroxyde de plomb ?
- 3°) Sachant qu'une eau potable doit contenir moins de $50 \mu\text{g}$ d'ions plomb par litre, et moins de 50 mg d'ions nitrate par litre, que pensez-vous de l'eau étudiée dans la situation limite évoquée à la question précédente ?
- 4°) On souhaite préparer au laboratoire une solution à 100 g par litre de nitrate de plomb, totalement dissous: comment doit-être choisi le pH ?

Notations utilisées dans ce problème :

- L'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ est notée ici $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})}$ ou simplement $\text{CO}_{2(\text{aq})}$.
- Il faut utiliser \rightleftharpoons dans votre copie à la place de $=$ (ancienne notation).

Données:

Solutions aqueuses :



$$K_s[\text{CaCO}_3] = 10^{-8,4}$$

$$K_s[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 10^{-16} \quad ; \quad K_s[\text{PbSO}_4] = 2 \cdot 10^{-8} \quad ; \quad K_s[\text{PbCl}_2] = 10^{-4,8}$$

$$E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V} \quad ; \quad \frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

Masses molaires des éléments en g.mol^{-1}

$$\text{H} : 1 \quad \quad \text{O} : 16 \quad \quad \text{N} : 14$$

$$\text{Na} : 23 \quad \quad \text{Cl} : 35,5 \quad \quad \text{Pb} : 207$$

Rayons ioniques

$$\text{Na}^+ : 98 \text{ pm}$$

$$\text{Cl}^- : 181 \text{ pm}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

Constantes physico-chimiques

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$