



PCSI option PC  
Lycée J.Dautet  
2019-2020

# Devoir Maison Surveillé n°

*Vendredi 12  
Juin 2020*

# 8

Bonjour

Conseils particuliers pour ce dernier devoir surveillé à la maison

1) Comme je vous le disais mercredi, réservez un créneau de 2 heures, à partir d'aujourd'hui, vendredi, 14h, et avant dimanche 18 h, où vous serez seul si possible dans une pièce ; prévenez votre entourage qu'il ne vous dérange pas pendant ce temps. Mettez-vous en condition de DS, avec vos feuilles de copie, vos feuilles de brouillon et votre trousse, éventuellement votre calculatrice.

2) Si vous le pouvez bien entendu, imprimez ce sujet. À défaut, affichez-le sur l'écran de votre ordinateur. Puis composez pendant 2 heures montre en main, bien sûr. Rédiger ce travail de 2h en couleur bleue ou noire. Et vous pourrez poursuivre votre devoir dans une autre couleur à l'issue des deux heures si vous le souhaitez.

3) À l'issue des deux heures, il vous faudra produire **un fichier pdf unique** contenant toutes les pages de votre devoir.

- Pour cela, utilisez de préférence un scanner, ou une application pour Smartphone comme *ScannerPro*. Scannez toutes les pages dans l'ordre, en choisissant « rassembler en un pdf unique ». La plupart des pilotes de scanner permettent de faire cela.

- Si vous ne pouvez pas scanner, prenez en photo chaque page (attention à ne pas bouger pour que la photo soit nette) et rassemblez les photos en un pdf unique.

4) Nommez le fichier « ds8\_votreprénom.pdf ». Déposez le fichier sur la plateforme « MOODLE » là où vous l'avez récupéré, ou, par défaut, à l'adresse [dominique.lecorgne@wanadoo.fr](mailto:dominique.lecorgne@wanadoo.fr).

Je corrigerai ensuite votre copie en annotant directement le fichier pdf, et je vous la renverrai.

La note ne pourra pas compter dans la moyenne... mais il est très important **pour vous** que vous fassiez ce devoir seul, sans aide, sans document, en temps limité de 2 heures. C'est seulement dans ces conditions que la note que vous aurez vous permettra de faire le point correctement sur vos acquis.

**Je vous souhaite un Bon Devoir, puis un très bon week-end ensuite.**

# Exercice 1 : autour du phosphore

---

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les liquides sont supposés non miscibles ;
- les données sont rassemblées à la fin de l'exercice.

La première partie présente quelques caractéristiques de l'élément phosphore. La deuxième est centrée sur l'étude du traitement du phosphore dans l'eau.

La découverte de l'élément phosphore est attribuée à Hennig BRANDT à Hambourg (Allemagne) en 1669. Il obtint à partir de l'urine un matériau blanc luisant dans l'obscurité au contact de l'air et qui brûle avec une lumière éclatante (imaginez : distillation de 50 L d'urine, pendant plusieurs jours, ... sans hotte). Ainsi, le nom qui lui a été donné vient du grec phosphoros, « qui amène, ou porte, la lumière ». Plus de 80% du phosphore produit sert à la fabrication de l'acide phosphorique et de phosphates utilisés pour la fabrication d'engrais et de détergents ou pour le traitement des métaux contre la corrosion.

Pour la petite histoire, le phosphore a été découvert à Hambourg, Hambourg qui sera détruite pendant la seconde guerre mondiale par des bombes ... au phosphore.

## PREMIÈRE PARTIE LE PHOSPHORE

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15.

- A1. Écrire la configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental et indiquer les électrons de valence.
- A2. Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du phosphore.

À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme d'ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  associés à divers cations.

- A3. Représenter les formules mésomères prépondérantes de l'ion phosphate. En déduire la géométrie de cet ion, telle que la prévoit la méthode VSEPR.
- A4. Préciser si les longueurs de liaison et les angles entre les liaisons sont tous identiques. Justifier.

## DEUXIÈME PARTIE LE PHOSPHORE DANS LES EAUX NATURELLES

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.

## Déphosphatation chimique des effluents urbains

Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant  $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (soit  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) de phosphore (sous forme de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à  $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (soit  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

**B1.** Tracer le diagramme de prédominance des quatre espèces acido-basiques phosphorées. En déduire l'espèce prédominante à  $\text{pH} = 8,5$ . Cette espèce est notée  $A$  dans la question suivante.

La réaction de formation du phosphate de fer  $\text{FePO}_{4(s)}$  à partir de  $\text{Fe}^{3+}$  et de l'espèce phosphorée prédominante à  $\text{pH} = 8,5$  s'écrit :



**B2.** La réaction de formation du phosphate de fer  $\text{FePO}_{4(s)}$  à partir de  $\text{Fe}^{3+}$  et de l'espèce Récrire cette réaction, ajustée (= « équilibrée ») dans votre copie en remplaçant  $A$  par sa formule chimique et en écrivant aussi la formule chimique de  $B$ . Exprimer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des données du texte et la calculer. Conclure.

**B3.** En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à  $1 \text{ m}^3$  d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à  $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**B4.** Calculer la concentration en  $\text{PO}_4^{3-}$  dans l'eau après la formation du phosphate de fer puis montrer que, dans ces conditions,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  précipite.

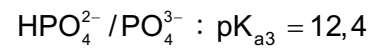
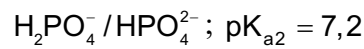
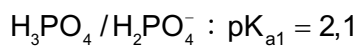
*Remarque :* la précipitation chimique constitue un procédé simple à mettre en œuvre et ajustable en fonction des fluctuations occasionnelles de la charge en phosphore. Cependant, elle représente une surproduction de boues (sous forme de  $\text{FePO}_4$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) qui n'est en général pas économiquement envisageable pour des stations d'épuration de grande capacité.

DONNÉES NUMÉRIQUES

## Données numériques générales

Elément	Symbole	Z	Masse atomique molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Composé	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
Hydrogène	H	1	1,00	FeCl <sub>3</sub>	162,3
Carbone	C	6	12,0	Fe(OH) <sub>3</sub>	106,8
Azote	N	7	14,0	FePO <sub>4</sub>	150,8
Oxygène	O	8	16,0		
Phosphore	P	15	31,0		
Chlore	Cl	17	35,5		
Fer	Fe	26	55,8		

Seules les données colorées sont utiles dans les deux parties proposées.

**Constantes d'acidité :**

**Produits de solubilité :** FePO<sub>4</sub> : pK<sub>S1</sub> = 21,9 ; Fe(OH)<sub>3</sub> : pK<sub>S2</sub> = 38,6

## *Exercice 2 : autour du soufre*

Le soufre placé sous l'oxygène dans la classification périodique, est à l'état natif un solide jaune. C'est le voisin de gauche du phosphore, objet de l'exercice précédent. Il se trouve souvent à l'état naturel sous forme de sulfures et de sulfates. Il est utilisé dans de nombreux processus industriels tels que la production d'acide sulfurique, de poudre à canon, la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication d'engrais, de fongicides, d'allumettes...

**NE PAS TRAITER CETTE PREMIÈRE PARTIE** : GENERALITES SUR QUELQUES COMPOSES DE L'ELEMENT SOUFRE

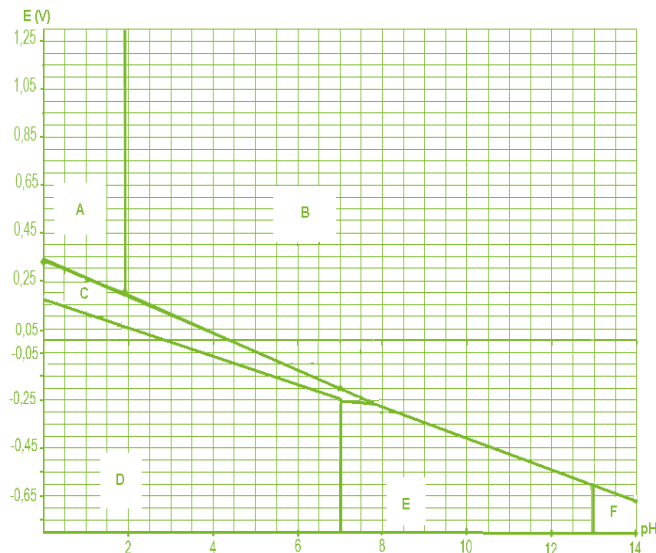
PREMIÈRE PARTIE  
LE DIAGRAMME POTENTIEL-pH DU  
SOUFRE

Le diagramme potentiel E – pH simplifié de l'élément soufre est fourni ci-dessous.

On a pris en compte les espèces suivantes :



Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et sous une pression atmosphérique  $P = 1 \text{ bar}$ .



- C1. Attribuer les domaines A, B, C, D, E et F de prédominance ou d'existence aux diverses espèces envisagées en justifiant.
- C2. Déterminer l'expression de la pente théorique de la frontière entre les espèces C et D.
- C3. On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ .  
On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation à l'aide d'une équation chimique de réaction.
- C4. Donner une représentation de Lewis et la géométrie selon la théorie VSEPR du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  et de l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- C5. Dans la littérature on trouve que la longueur des liaisons SO dans l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  est 149 ppm. Interpréter ce résultat, sachant que la longueur de la liaison double S=O vaut 143 ppm et celle de la liaison simple S-O vaut 158 ppm.

**DEUXIÈME PARTIE  
PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DE  
CATIONS GRÂCE AU SULFURE  
D'HYDROGÈNE**

Le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'oeuf pourri.

On fait buller du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée.

La concentration molaire de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  dans l'eau est alors constante et vaut  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles : 0,90 g de nitrate de manganèse(II)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$  et 0,92 g de nitrate de nickel(II)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ .

[2 sels très solubles veulent dire qu'ils sont totalement dissociés dans l'eau et qu'ils permettent d'avoir des solutions d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ ].

On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  avec un apport de gaz constant ; **on admet donc que la concentration molaire en  $\text{H}_2\text{S}$  reste égale à  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  indépendamment du pH obtenu.**

L'équation de la réaction de dissolution du sulfure métallique est :  $MS(s) = M^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$

- D1.** Exprimer la concentration en ions sulfure  $S^{2-}$  en fonction de la concentration  $C$  de  $H_2S$ , de la concentration en ions  $H_3O^+$  et des constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  des couples  $H_2S/HS^-$  et  $HS^-/S^{2-}$ .
- D2.** Revenons à la dissociation du sulfure métallique  $MS(s) = M^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$ , de constante d'équilibre  $K_s$ . Énoncer le critère de précipitation permettant de savoir si le précipité se forme, dans une solution contenant initialement des ions  $M^{2+}(aq)$  et  $S^{2-}(aq)$ .
- D3.** Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.
- D4.** Déterminer le pH de fin de précipitation du sulfure apparaissant pour le pH le plus faible. On supposera dans ce cas que 99% du précipité s'est formé.
- D5.** En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

### DONNEES NUMERIQUES

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

H	C	N	O	P	S	Cl	Mn	Ni	Br
1,0	12,0	14,0	16,0	31,0	32,1	35,5	54,9	58,7	79,9

Constante de solubilité à 25°C :

$$K_s(MnS) = 10^{-9,6}$$

$$K_s(NiS) = 10^{-20,5}$$

Constante d'acidité à 25°C :

$$K_{a1}(H_2S/HS^-) = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-13}$$

Potentiels standard à pH = 0 et à 25 °C :

$$E^\circ(H^+(aq)/H_2(g)) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)) = 0,10 \text{ V}$$

$$E^\circ(S(s)/H_2S(aq)) = 0,14 \text{ V}$$

$$E^\circ(HSO_4^-(aq)/S(s)) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(I_2(aq)/I^-(aq)) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23 \text{ V}$$

Potentiels chimiques standard à 25 °C :

$$\mu^\circ_{SO_2(g)} = -300,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \mu^\circ_{SO_2(aq)} = -300,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$(RT/F) \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

## Exercice 3 : le véhicule électrique

La voiture électrique alimentée au moyen d'une pile à hydrogène est une alternative au véhicule thermique. Elle devrait pouvoir limiter les rejets de  $CO_2$  sans compromettre l'autonomie.

### Conception d'une pile à hydrogène au laboratoire

On peut facilement réaliser au laboratoire une pile à combustible décrite par l'écriture conventionnelle :  $Pt / H_{2(g)} / H^+_{(aq)} // O_{2(g)} / H_2O_{(l)} / Pt$ . Cette pile possède deux électrodes de platine.

Un pont salin contenant de l'acide sulfurique ( $2H^+$  ;  $SO_4^{2-}$ ) relie les compartiments anodique et cathodique. Le dihydrogène et le dioxygène sont les réactifs.

- E1. Faire un schéma de cette pile à hydrogène, sur lequel vous indiquerez la polarité à l'aide des symboles + et – ainsi que le type d'électrodes, anode et cathode.
- E2. Écrire également les deux demi-équations qui se produisent à chacune des électrodes, ainsi que l'équation bilan de fonctionnement de la pile.
- E3. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de cette réaction à la température de travail, soit 348 K. Conclure

### Utilisation par un véhicule électrique

Dans le cadre de cette utilisation, le dihydrogène arrive en continu sous une pression de 1 bar. L'oxygène provient de l'air à pression ambiante de 1 bar. La température de fonctionnement de la pile est de 70 °C.

La pile globale est un ensemble de piles élémentaires montées en série qui doit pouvoir délivrer une tension de 150 V.

- E4. En négligeant les chutes de tension anodique, cathodique ainsi que celle liée à la résistance interne de la pile, combien de piles doivent être montées en série ?

**Potentiels standards des couples de l'eau** à 298 K à pH = 0 et supposés encore vrais à 348 K :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V}$$

A 348 K, on prendra  **$(RT/F) \cdot \text{Ln}10 = 0,07 \text{ V}$**

### Composition molaire de l'atmosphère

20% de O<sub>2</sub> et 80% de N<sub>2</sub>

Bon week-end, désormais

