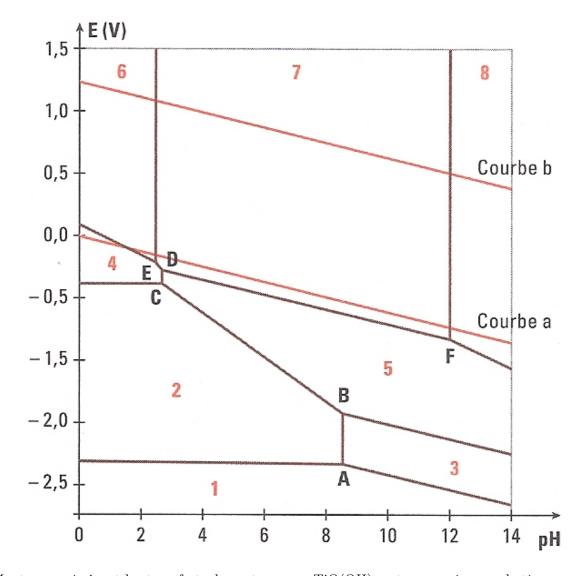
# Sujet 1 – corrigé

## I | Diagramme E-pH du titane

Le diagramme simplifié E-pH du titane a été tracé pour une concentration en titane dissous égale à c en mol/l. On ne tient compte que des espèces dissoutes suivantes :  $\mathrm{Ti}^{2+}$ ,  $\mathrm{Ti}^{3+}$ ,  $\mathrm{TiO}^{2+}$  et  $\mathrm{HTiO_3}^-$  ainsi que des solides suivants :  $\mathrm{Ti}$ ,  $\mathrm{Ti}(\mathrm{OH})_2$ ,  $\mathrm{Ti}(\mathrm{OH})_3$  et  $\mathrm{TiO}(\mathrm{OH})_2$ . Les courbes a et b correspondent aux couples de l'eau. La concentration c de titane dissout par litre en l'absence de métal vaut :  $c = 1,0.10^{-6} \mathrm{mol/l}$ .



1. Montrer, en écrivant les transferts de protons, que TiO(OH)<sub>2</sub> est une espèce amphotère.

#### Réponse:

$$TiO^{2+} + 2H_2O = TiO(OH)_2 + 2H^+$$

 $TiO(OH)_2$  est ici une base : il est capable de capter un  $H^+$ , il se situera donc à droite de  $TiO^{2+}$  sur le diagramme potentiel pH.

$$\mathrm{TiO}(\mathrm{OH})_2 = \mathrm{HTiO_3}^- + \mathrm{H}^+$$

 $TiO(OH)_2$  est ici un acide : il est capable de libérer un  $H^+$  : il se situera donc à gauche de  $HTiO_3^-$  sur le diagramme potentiel pH

 $TiO(OH)_2$  est donc une espèce amphotère : à la fois acide et base, il se situera entre  $TiO^{2+}$  et  $HTiO_3^-$  sur le diagramme potentiel-pH.

2. Attribuer l'espèce chimique qui convient à chacun des domaines de ce diagramme.

### Réponse:

Les nombres d'oxydation du titane sont :

- $\operatorname{no}(\operatorname{Ti} \in \operatorname{Ti}^{2+}) = \operatorname{II}$
- $no(Ti \in Ti^{3+}) = III$
- $no(Ti \in Ti) = 0$
- $\operatorname{no}(\operatorname{Ti} \in \operatorname{TiO}^{2+}) = \operatorname{IV}$
- $\operatorname{no}(\operatorname{Ti} \in \operatorname{HTiO_3}^-) = \operatorname{IV}$
- $no(Ti \in Ti(OH)_2) = II$
- $no(Ti \in Ti(OH)_3) = III$
- $no(Ti \in TiO(OH)_2) = IV.$

Les espèce acide sont à gauche et les basiques à droite :

- 1 : Ti
- $2 : Ti^{2+}$
- $3 : Ti(OH)_2$
- $4 : Ti^{3+}$
- $5 : Ti(OH)_3$
- $6 : TiO^{2+}$
- $7 : Ti(OH)_2$
- $8 : HTiO_3^-$

On considère la précipitation de Ti(OH)<sub>2</sub>.

3. Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions  ${\rm Ti}^{2+}.$ 

### Réponse:

Le nombre d'oxydation ne doit pas changer : 2 réagit avec HO<sup>-</sup> pour donner 3 :

$$Ti^{2+} + 2HO^{-} = Ti(OH)_{2}$$

4. Comment nomme-t-on la réaction inverse?

#### Réponse:

dissolution

5. Définir la constante de solubilité Ks du composé.

#### Réponse:

$$K_s = [\mathrm{Ti}^{2+}][\mathrm{OH}^-]^2$$
 à l'équilibre

6. Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de Ks.

#### Réponse:

Le quotient de réaction de la réaction de précipitation juste avant l'apparition du précipité :

$$Q_{r,i} = c[\text{OH}^-]^2 = c \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2} = c \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2}$$

Il y a alors apparition du précipité si

$$Q_{r,i} > K_s$$
  $\Rightarrow$   $c \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2} > K_s$   $\Rightarrow$   $\text{pH}_{\min} = \frac{1}{2} \log \left( \frac{c}{K_s K_e^2} \right)$ 

7. Déduire des valeurs du diagramme la valeur de Ks.

### Réponse :

Par lecture graphique

$$pH_{min} = 8.5$$
  $\Rightarrow$   $K_s = 10^{-17}$ 

8. Le titane est-il un métal stable dans l'eau ? Justifier brièvement la réponse

### Réponse :

Non il réagit avec  $H_2O$  car leur domaines sont disjoints de plus de 0.2V.

# Sujet 2 – corrigé

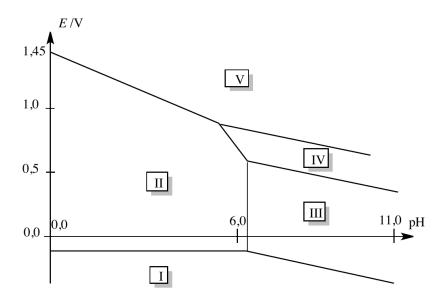
## I | Diagramme potentiel-pH du plomb

Données à 298 K:

Potentiels standard à pH = 0

couple	$E^{\circ}/V$
$Pb^{2+}(aq)/Pb(s)$	-0,13
$O_2(g)/H_2O$	1,23
$H^{+}(aq)/H_{2}(g)$	0,00

On donne le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, la concentration de tracé étant de  $c_{\text{tra}} = 1,0 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :



1. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existance des espèces suivantes :  $Pb^{2+}(aq)$ , Pb(s), PbO(s),  $PbO_2(s)$  et  $Pb_3O_4(s)$ .

#### Réponse:

On commence par calculer les nombres d'oxydation du plomb dans ces différentes espèces :

•  $Pb^{2+}:+II$ 

• Pb: 0

• PbO: +II

•  $PbO_2 : +IV$ 

•  $Pb_3O_4: 8/3$ 

**Remarque.** Le fait que le nombre d'oxydation ne soit pas entier signifie que les atomes de plomb dans  $Pb_3O_4$  n'ont pas tous le même nombre d'oxydation : certains ont +II et d'autre +IV.

On classe dans le diagramme les espèce par ordre croissant de nombre d'oxydation du bas en haut. Pour le cas d'égalité, l'espèce acide est à gauche et l'espèce basique à droite :

$$Pb^{2+} + H_2O = PbO + 2H^+$$

• I : Pb

•  $II : Pb^{2+}$ 

• III : PbO

• IV :  $Pb_3O_4$ 

•  $V : PbO_2$ 

2. Déterminer le potentiel standard du couple  $PbO_2/$   $Pb^{2+}$  par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces  $PbO_2$  et  $Pb^{2+}$ .

### Réponse:

On s'intéresse à la frontière entre les zone II et V où la demi-équation red-ox est :

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O.$$

la formule de Nernst associée est :

$$E = E^{0} + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[H^{+}]^{4}}{[Pb^{2+}]} \right).$$

Sur la frontière :

$$E = E^0 - 0.03 \log c_{\text{tra}} - 0.12 \text{pH} = E^0 - 0.12 \text{pH}.$$

Par lecture graphique à pH=0, le potentiel standard de ce couple est donc :

$$E^0 = 1.45 \cdot V$$

L'équation de la pente est alors :

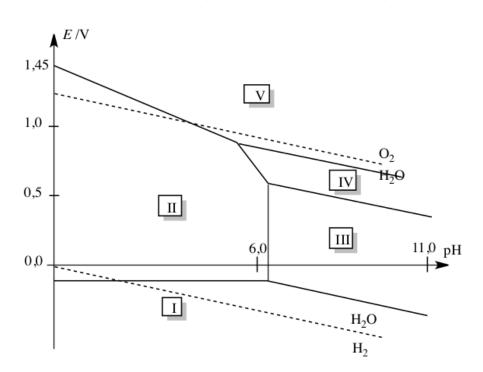
$$-0.12 \cdot \mathrm{pH/V}$$

3. Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé  $p_{\rm tra}=1,0\,{\rm bar}.$ 

#### Réponse:

Les frontières de l'eau sont :

$$E = 0.00 - 0.06 \cdot \text{pH/V}$$
;  $E = 1.23 - 0.06 \cdot \text{pH/V}$ .



4. Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.

#### Réponse:

Pour des pH faible (environ < 3), le plomb et l'eau n'ont pas de zone de stabilité commune : l'eau va donc réagir avec le plomb pour former des ions plomb II et du dihydrogène.

Pour des pH plus élevés (environ > 3), il existe une zone de stabilité commune pour l'eau et le plomb : il est donc stable dans l'eau pour ces pH.

Remarque. On peut calculer cette valeur de pH limite. Si on applique la formule de Nernst sur la frontière entre les zones I et II :

$$Pb^{2+} + 2e^{-} = Pb(s)$$
  $\Rightarrow$   $E = E^{0} + \frac{0.06}{2} \log c_{tra} = -0.13 \cdot V.$ 

Le pH où cette droite horizontale coupe la droite oblique du couple  $H_2/H_2O$  est 2,2.

5. Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

### Réponse:

Le plomb et le dioxyde de plomb ont des domaines de stabilités disjoints. Ils vont donc réagir ensemble :

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ = 2Pb^{2+} + 2H_2O.$$

Il s'agit d'une réaction de médiamutation.

# Sujet 3 – corrigé

## I Accumulateur lithium métal

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dixoyde de manganèse  $MnO_2$ , la deuxième en lithium Li. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $Li^+$ .

#### Données.

• Numéro atomique du lithium : Z=3

• Masse molaire du lithium :  $M = 5.9 \,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ 

• Potentiels standard :  $E_1^0(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3.03\,\text{V}$  et  $E_2^0(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0.65\,\text{V}$ .

1. Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

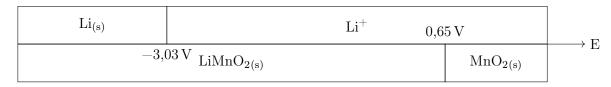
#### Réponse:

La configuration est  $1s^22s^1$ , le lithium est donc situé juste en dessous de l'hydrogène, à la deuxième ligne et première colonne de la classification. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, qui réagit violemment avec l'eau.

2. Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

#### Réponse:

En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces incompatibles. Des diagrammes de prédominance permettent de constater que ce sont Li et  $\rm MnO_2$  qui réagissent.



À l'électrode de lithium,

$$Li \longrightarrow Li^+ + e^-$$

À l'électrode de manganèse,

$${\rm MnO_2 + Li^+ + e^- \longrightarrow LiMnO_2}$$

On retrouve une situation analogue à celle en solution aqueuse, l'ion lithium jouant ici un rôle analogue à l'ion  $H^+$  en solution aqueuse. L'équation globale de fonctionnement est donc:

$$MnO_2 + Li \longrightarrow LiMnO_2$$

3. La pile contient elle un pont salin ou équivalent? Pourquoi?

#### Réponse:

Non, il n'y a pas de pont salin: les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

4. Déterminer la force électromotrice de la pile.

#### Réponse:

D'après la loi de NERNST, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut  $E_{\text{Li}} = E_1^0 + 0.06 \log [\text{Li}^+]$  et le potentiel de la cathode  $E_{\text{MnO}_2} = E_2^0 + 0.06 \log [\text{Li}^+]$ . La f.é.m. de la pile est la différence de potentiel entre les électrodes, soit:

$$U = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} = E_2^0 - E_1^0 = 3,68 \,\text{V}$$

5. Déterminer la capacité Q de la pile en Ah pour une masse initiale de 2g de lithium.

### Réponse :

À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée la quantité de matière n d'électrons à avoir transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. On en déduit la capacité, c'est-à-dire la charge totale pouvant transiter dans le circuit:

$$Q = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \times \mathcal{N}_a \times e = 3.2 \times 10^4 \,\text{C} = \frac{3.2 \times 10^4 \,\text{A} \cdot \text{s}}{3600 \,\text{s} \cdot \text{h}^{-1}} = 9.0 \,\text{A} \cdot \text{h}$$

# Sujet 4 – corrigé

## I | Diagrammes de prédominance et réaction chimique

On considère deux couples rédox :  $\mathrm{MnO_4}^-/\mathrm{Mn^{2+}}$  et  $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ .

$$\mbox{\bf Donn\'ees.} \quad E^0_{\mbox{MnO}_4{}^-/\mbox{Mn}^{2+}} = 1{,}51\mbox{V et } E^0_{\mbox{Fe}^{3+}/\mbox{Fe}^{2+}} = 0{,}77\mbox{V}.$$

1. Écrire les potentiels de Nernst correspondant à chacun des couples en fonction du pH de la solution contenant ces ions. On rappelle que :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

#### Réponse:

Les demi-équations sont :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 ;  $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$ 

Les potentiels de Nernst (avec des notations compréhensibles mais pas très précises) sont :

$$E_{\rm Mn} = E_{\rm Mn}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left( \frac{[{\rm MnO_4}^-][{\rm H}^+]^8}{[{\rm Mn^2}^+]} \right) = E_{\rm Mn}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left( \frac{[{\rm MnO_4}^-]}{[{\rm Mn^2}^+]} \right) - \frac{8 \times 0,059}{5} {\rm pH}$$

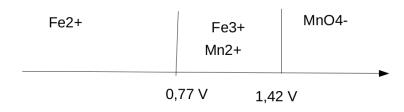
$$E_{\rm Fe} = E_{\rm Fe}^0 + \frac{0,059}{1} \log \left( \frac{[{\rm Fe^{3+}}]}{[{\rm Fe^{2+}}]} \right)$$

2. Construire, sur le même diagramme, les diagrammes de prédominance de chacun des couples dans le cas où pH=1.

#### Réponse:

La frontière est pour une tension de :

$$1.51 - \frac{8 \times 0.059}{5} = 1.42$$
V.



3. Écrire l'équation de la réaction entre les ions  ${\rm Fe^{3+}}$  et  ${\rm Mn^{2+}}$ 

#### Réponse:

$$5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O = 5Fe^{2+} + 8H^+ + MnO_4^-$$

4. Les ions Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup> réagissent-ils quantitativement à pH=1 ? Pourquoi ?

#### Réponse:

Non car ils sont dans la même zone de prédominance. C'est plutôt  ${\rm Fe^{2+}}$  et  ${\rm MnO_4}^-$  qui réagissent ensemble.

5. Quelle est la valeur minimale du pH pour que la réaction entre les ions  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  soit possible ?

#### Réponse:

Pour inverser le sens de la réaction, il faut que :

$$E_{\text{Fe}}^0 = E_{\text{Mn}}^0 - \frac{8 \times 0,059}{5} \text{pH} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \frac{5 \left( E_{\text{Mn}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 \right)}{8 \times 0,059} = \frac{5(1,51 - 0,77)}{8 \times 0,059} = 7,8$$

On veut alors que

$$E_{\rm Fe}^0 > E_{\rm Mn}^0 - \frac{8 \times 0{,}059}{5} {\rm pH} + 0{,}2 \quad \Rightarrow \quad {\rm pH} > \frac{5 \left( E_{\rm Mn}^0 - E_{\rm Fe}^0 + 0{,}2 \right)}{8 \times 0{,}059} = \frac{5 (1{,}51 - 0{,}77 + 0{,}2)}{8 \times 0{,}059} = 9{,}96$$

6. Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard.

#### Réponse:

$$K^{0} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^{5}[\text{H}^{+}]^{8}[\text{MnO}_{4}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}]^{5}[\text{Mn}^{2+}]}$$

Et à l'équilibre  $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Mn}}$ 

$$\frac{0,059}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - \frac{0,059}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Mn}}^0$$

Finalement

$$\log\left(\frac{[\mathrm{MnO_4}^-][\mathrm{H}^+]^8[\mathrm{Fe}^{2+}]^5}{[\mathrm{Mn}^{2+}][\mathrm{Fe}^{3+}]^5}\right) = \frac{5}{0.059} \left(E_{\mathrm{Fe}}^0 - E_{\mathrm{Mn}}^0\right) \quad \Rightarrow \quad K^0 = 10^{\frac{5}{0.059} \left(E_{\mathrm{Fe}}^0 - E_{\mathrm{Mn}}^0\right)}$$

7. Déterminer sa valeur.

#### Réponse:

$$K^0 = 10^{\frac{5}{0,059}(0,77-1,51)} \approx 10^{-62}$$

## Sujet 5 – corrigé

## $\mathsf{I} \mid \mathsf{Autour} \; \mathrm{des} \; \mathrm{oxydes} \; \mathrm{d'azote}$

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone.

La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

#### Données.

- $2.3RT/\mathcal{F} = 0.06 \text{ V à } 25 \,^{\circ}\text{C}.$
- Potentiels standards d'oxydo-réduction à  $25\,^{\circ}\text{C}$  et pH = 0:

$$E^{0}(NO_{3}^{-}(aq)/NO_{2}(g)) = 0.83 \,V$$
;  $E^{0}(NO_{2}(g)/NO_{2}^{-}(aq)) = 0.85 \,V$ 

• Conductivités limites molaires ioniques à  $25\,^{\circ}\text{C}$  en S· cm<sup>2</sup> /mol :

$$\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 349.6 \; ; \quad \lambda_{\mathrm{Na^+}} = 50.10 \; ; \quad \lambda_{\mathrm{NO_2^-}} = 71.8 \; ; \quad \lambda_{\mathrm{HO^-}} = 199.1.$$

#### Nombre d'oxydation.

1. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants :  $NO_3^-$ ,  $HNO_2$  et NO.

$$NO_3^-(+V), NO_2(+IV), HNO_2(+III), NO(+II)$$

**Équilibre acido-basique.** L'acide nitreux,  $HNO_2$ , et l'ion nitrite,  $NO_2^-$ , forment un couple acido-basique de pKa = 3,3.

2. Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau.

#### Réponse:

$$HNO_2 + H_2O = NO_2^- + H_3O^+$$

 $3. \ \ Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.$ 

#### Réponse:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}\bigg|_{\text{eq}}.$$

4. Donner le diagramme de prédominance de HNO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> en fonction du pH.

#### Réponse:

Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente.

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

#### Réponse:

L'équation de la réaction de dosage est (les ions Na<sup>+</sup> sont spectateurs) :

$$HNO_2 + HO^-(+Na^+) = NO_2^- + H_2O(+Na^+).$$

6. Donner le lien entre la conductivité de la solution  $\sigma$ , les concentrations des ions présents en solution et leurs conductivités molaires ioniques.

### Réponse:

La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda_{\rm H_3O^+}[{\rm H_3O^+}] + \lambda_{\rm Na^+}[{\rm Na^+}] + \lambda_{\rm NO_2^-}[{\rm NO_2^-}] + \lambda_{\rm HO^-}[{\rm HO^-}]$$

7. Interpréter ces faits.

### Réponse :

Avant l'équivalence, l'augmentation de la conductivité est due à l'apparition de  $NO_2^-$  et de  $Na^+$  en quantité égale. L'augmentation de la conductivité est une fonction affine de  $[Na^+]$ . Au voisinage de l'équivalence, le volume ne varie presque pas et donc la conductivité est une fonction affine de la quantité de soude versée.

Après l'équivalence, la quantité de matière de  $NO_2^-$  ne varie plus, mais celle de  $HO^-$  augmente avec la quantité de soude versée. Puisque  $\lambda_{HO^-} > \lambda_{NO_2^-}$ , la conductivité va augmenter plus qu'avant l'équivalence. Tant que le volume de soude versé est proche de l'équivalence, le volume de la solution peut être considéré comme constant et donc la conductivité est proportionnelle à la quantité de soude versée.

#### Équilibre de dismutation de NO<sub>2</sub>.

8. Écrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub>(g)

#### Réponse:

La demi-équation est :

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$$

La formule de Nernst correspondante est :

$$E(NO_3^-/NO_2) = E^0(NO_3^-/NO_2) + 0.06 \log \left(\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{P_{NO_2}}\right)$$

En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, et en nitrites suivant la réaction

$$2NO_{2}(g) + \alpha H_{2}O(l) = \beta NO_{3}^{-}(aq) + \gamma NO_{2}^{-}(aq) + \delta H^{+}(aq).$$

9. Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.

### Réponse:

La conservation des différents éléments et de la charge donne :

$$2=\beta+\gamma \quad ; \quad 4+\alpha=3\beta+2\gamma \quad ; \quad 2\alpha=\delta \quad ; \quad \beta+\gamma=\delta \quad \Rightarrow \quad \delta=2; \alpha=1; \beta=1; \gamma=1.$$

L'équation bilan est alors :

$$2NO_2(g) + H_2O(l) = NO_3^-(aq) + NO_2^-(aq) + 2H^+(aq)$$

10. Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle,  $P_{NO_2}$  en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.

#### Réponse:

La constante de la solution est :

$$K = \frac{[\text{NO}_3^- (\text{aq})][\text{NO}_2^- (\text{aq})][\text{H}^+ (\text{aq})]^2}{P_{\text{NO}_2}^2}.$$

11. Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 °C.

### Réponse :

L'autre demi-équation est :

$$NO_2(g) + e^- = NO_2^-(aq),$$

dont la formule de Nernst est :

$$E(\text{NO}_2(g)/\text{NO}_2^-(aq)) = E^0(\text{NO}_2(g)/\text{NO}_2^-(aq)) + 0.06 \log \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{[\text{NO}_2^-(aq)]}\right).$$

À l'équilibre thermodynamique :

$$E(\mathrm{NO_2/NO_2}^-) = E(\mathrm{NO_3}^-/\mathrm{NO_2}) \quad \Rightarrow \quad E^0(\mathrm{NO_2/NO_2}^-) - E^0(\mathrm{NO_3}^-/\mathrm{NO_2}) = 0.06\log(K).$$

On trouve finalement

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides. Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de pH = 4, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de dans l'eau.

12. Déterminer la pression partielle,  $P_{NO_2}$  en bar, du dioxyde d'azote.

#### Réponse:

D'après l'équation de dismutation :

$$[H^{+}(aq)] = 2[NO_{2}^{-}(aq)] = 2[NO_{3}^{-}(aq)] \Rightarrow K = \frac{[H^{+}]^{4}}{4P_{NO_{2}}^{2}} \Rightarrow P_{NO_{2}} = \frac{[H^{+}]^{2}}{2\sqrt{K}}$$

L'application numérique donne :

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{10^{-4 \times 2}}{2\sqrt{2,15}} = 3.4 \cdot 10^{-9} \cdot \text{bar}.$$

13. En déduire la fraction molaire,  $x_{\rm NO_2}$  du dioxy de d'azote contenue dans l'atmosphère.

## Réponse :

La fraction molaire est donc :

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{3,4.10^{-9}}{1} = 3,4.10^{-9}$$