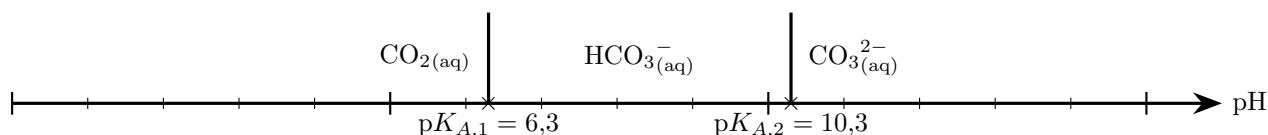


## Correction du DS

## /43 E1 Dioxyde de carbone en solution aqueuse

## I/A Les pluies acides

/2 1



/10 2

| Équation |                | CO <sub>2(aq)</sub>        | + | 2H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> | = | HCO <sub>3(aq)</sub> <sup>-</sup> | + | H <sub>3</sub> O <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> | ①+① |
|----------|----------------|----------------------------|---|----------------------------------|---|-----------------------------------|---|---|-----|
| Initial  | $x = 0$        | $c_0$                      |   | excès                            |   | 0                                 |   | 0   | ①   |
| Final    | $x_f = x_{eq}$ | $c_0 - x_{eq} \approx c_0$ |   | excès                            |   | $x_{eq}$                          |   | $x_{eq}$                                      | ①   |

Comme  $K_{a1} \ll 1$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction faiblement avancée, soit  $x_{eq} \ll c_0$  ① =  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Loi d'action de masse  $K_{a1} \approx \frac{x_{eq}^2}{c_0 c^\circ}$  soit  $x_{eq} \approx \sqrt{c^\circ c_0 K_{a1}}$  ①  $\Leftrightarrow x_{eq} \approx 2,44 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D'où  $\text{pH} = -\log\left(\frac{x_{eq}}{c^\circ}\right) \Rightarrow \text{pH} \approx 5,6$  ①

On vérifie que la valeur de pH obtenue appartient bien au domaine de prédominance de CO<sub>2</sub>, ① d'où la validité d'une réaction faiblement avancée.

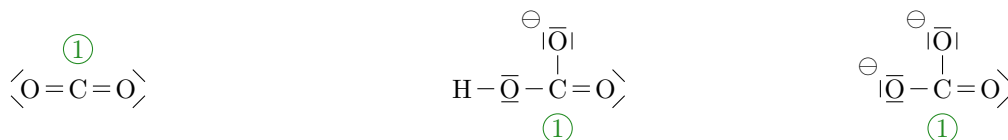
De plus, ce pH est très éloigné du domaine de prédominance de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, donc cette espèce est minoritaire ①. Cette constatation est cohérente avec l'hypothèse de ne considérer que la première acidité du dioxyde de carbone.

## I/B Le dioxyde de carbone au laboratoire

/3 3

- ① ◇ H : première ligne première colonne, 1 électron de valence.
- ① ◇ C : deuxième ligne et deuxième colonne du bloc p, 4 électrons de valence.
- ① ◇ O : deuxième ligne et seizième colonne, 6 électrons de valence.

/3 4



/7 5 On exploite la conservation de la matière

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \stackrel{\text{①}}{=} C_0 \quad (0)$$

ainsi que les relations entre le pH et les constantes d'acidité

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}}\right) \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}\right) \quad (2)$$

Le diagramme de prédominance va nous aider à simplifier ce système de 3 équations à 3 inconnues.

- ① ◇ Pour pH = 2, CO<sub>2</sub> prédomine. On fait alors l'hypothèse que [CO<sub>2</sub>(aq)]<sub>eq</sub> ≈ C<sub>0</sub> (d'après l'équation (0)). L'équation (1) donne

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_1}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

L'équation (2) donne

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 2,5 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

- ① ◇ Pour pH = 6,3 = pK<sub>a1</sub>, [CO<sub>2</sub>(aq)]<sub>eq</sub> = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = C<sub>0</sub>/2 = 5,0 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> et on en déduit la concentration en ion carbonate à l'aide de l'équation (2) :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

- ① ◇ Pour pH = 8, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> prédomine. On fait alors l'hypothèse que [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>eq</sub> ≈ C<sub>0</sub> (d'après l'équation (0)). L'équation (1) donne

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

L'équation (2) donne

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a_2}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

- ① ◇ Pour pH = 10,3 = pK<sub>a2</sub>, [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>eq</sub> = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = C<sub>0</sub>/2 = 5,0 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> et on en déduit la concentration en ion carbonate à l'aide de l'équation (1) :

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

- ① ◇ Pour pH = 14, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> prédomine. On fait alors l'hypothèse que [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>eq</sub> ≈ C<sub>0</sub> (d'après l'équation (0)). L'équation (2) donne

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_2} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

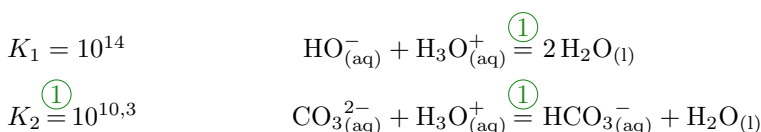
L'équation (1) donne

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a_1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

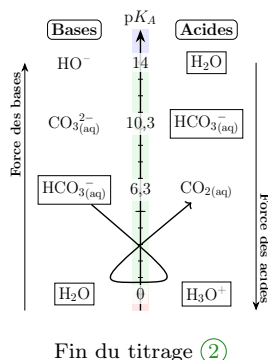
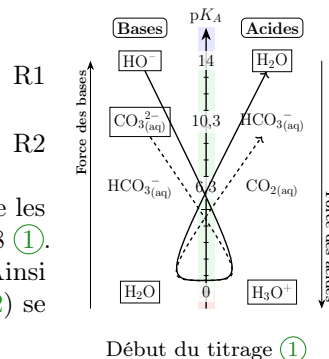
| pH  | 2                       | 6,3                    | 8                      | 10,3                   | 14                      |
|---|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| [CO <sub>2</sub> (aq)] <sub>eq</sub> en mol·L <sup>-1</sup>           | 1,0 × 10 <sup>-1</sup>  | 5,0 × 10 <sup>-2</sup> | 2,0 × 10 <sup>-3</sup> | 5,0 × 10 <sup>-6</sup> | 4,0 × 10 <sup>-13</sup> |
| [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>eq</sub> en mol·L <sup>-1</sup> | 5,0 × 10 <sup>-6</sup>  | 5,0 × 10 <sup>-2</sup> | 1,0 × 10 <sup>-1</sup> | 5,0 × 10 <sup>-2</sup> | 2,0 × 10 <sup>-5</sup>  |
| [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>eq</sub> en mol·L <sup>-1</sup> | 2,5 × 10 <sup>-14</sup> | 5,0 × 10 <sup>-6</sup> | 5,0 × 10 <sup>-4</sup> | 5,0 × 10 <sup>-2</sup> | 1,0 × 10 <sup>-1</sup>  |

- /2 6 La solution de soude est composée des ions Na<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> ①. Le dioxyde de carbone de l'air s'est dissous dans la solution. Comme le pH initial vaut 13, le dioxyde de carbone dissous se trouve sous la forme CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Il y a bien sûr de l'eau H<sub>2</sub>O. ①

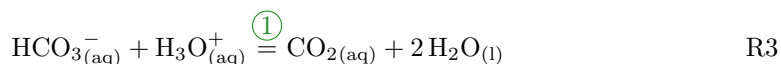
- /10 7 On trace une échelle en pK<sub>A</sub>. Initialement, il peut y avoir deux réactions :



Ces deux réactions sont totales ①, mais comme K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> ≈ 10<sup>4</sup>, on n'est pas sûr que les titrages soient successifs. Pour cela, on lit le pH à la première équivalence : pH(V<sub>1</sub>) ≈ 8 ①. D'après le diagramme de distribution, [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] << [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et [CO<sub>2</sub>(aq)] << [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]. Ainsi la réaction (R2) est finie au volume d'acide V<sub>1</sub> versé. Donc les réactions (R1) et (R2) se font simultanément ①.



La deuxième réaction de titrage forme HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui est une base faible. Elle peut donc réagir avec H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> selon la réaction



Cette réaction est quantitative. Elle se produit après les deux autres, ① pour V ∈ [V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>].

/6 [8] D'après la réaction de titrage (??), en notant  $[\text{CO}_2]$  la concentration de dioxyde de carbone dissous dans le flacon :

$$C_A(V_2 - V_1) \stackrel{\textcircled{1}}{=} V_0 \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2] \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2,15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit la quantité dans le volume total

$$n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \times V_{\text{tot}} \quad \text{soit} \quad \underline{n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} = 21,5 \text{ mmol}}$$

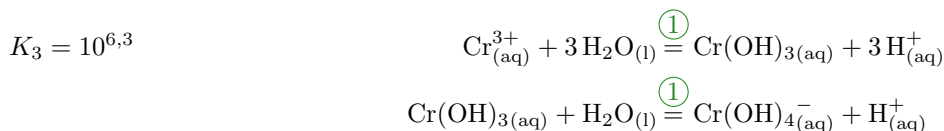
Pour déterminer la concentration en  $\text{HO}^-$ , on utilise la première équivalence. Les réactions de titrage (R1) et (R2) se faisant simultanément, on dose la quantité de soude et celle de dioxyde de carbone dissous. La relation à l'équivalence s'écrit

$$C_A V_1 = (C_B + [\text{CO}_2]) V_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{C_B \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{C_A V_1}{V_0} - [\text{CO}_2]} \Rightarrow \underline{C_B \stackrel{\textcircled{1}}{=} 5,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

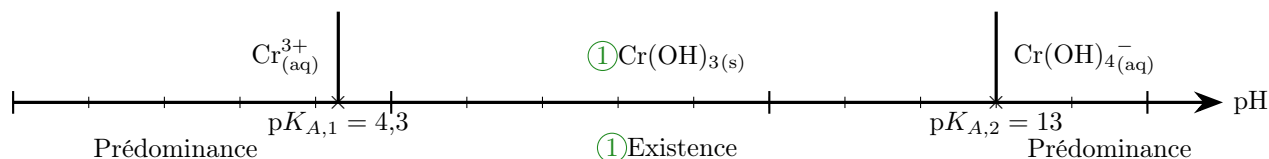
## /43 E2 Autour du chrome (D'après Centrale TSI 2007)

### II/A Les ions en solution aqueuse

/2 [1] Un amphotère est une espèce à la fois acide et basique. Or,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  est la base de  $\text{Cr}^{3+}$  et l'acide de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  :



/3 [2] La solubilité est plus faible lorsque le solide existe  $\textcircled{1}$ , soit pour  $\text{pH} \in [4,3 ; 13]$ . Il s'agit d'un domaine d'existence.



/2 [3] Pour  $\text{pH} < 4,3$  (ou  $\text{pH} > 13$ ),  $s = C_0$   $\textcircled{1}$ . On en déduit  $\underline{C_0 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ .

/4 [4]  $K_{s1}$  est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution :



À  $\text{pH} = 4,3$ , il y a début de précipitation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$   $\textcircled{1}$ . Le solide est alors présent en quantité infinitésimale, donc il y a équilibre de précipitation. De plus  $[\text{Cr}^{3+}] = C_0$  et  $[\text{HO}^-] = 10^{-9,7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

D'après la loi d'action de masse évaluée en ce point

$$\boxed{K_{s1} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^3}{c^{\circ 4}}} \Rightarrow \underline{K_{s1} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 10^{-31,1}}$$

Cette valeur est cohérente avec celle de  $10^{-31}$  donnée dans l'énoncé.

### II/B Précipitation avec les ions $\text{Ag}^+$

/6 [5] On écrit la réaction de dissolution, et on effectue un tableau d'avancement en concentration, en notant  $s_2$  la solubilité :

| Équation |                       | $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})} = 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ |         |        |
|----------|-----------------------|---|---------|--------|
| Initial  | $x = 0$               | excès   | 0       | 0      |
| Final    | $x_f = x_{\text{eq}}$ | excès   | $2s_2V$ | $s_2V$ |

Loi d'action de masse  $K_{s_2} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{s_2(2s_2)^2}{c^{\circ 3}} \Leftrightarrow s_2 = c^{\circ} \left( \frac{K_{s_2}}{4} \right)^{1/3} \Rightarrow s_2 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

/7 [6] On écrit la réaction de dissolution, et on effectue un tableau d'avancement en concentration, en notant  $s_3$  la solubilité :

| Équation |                       | $\text{AgCl}_{(s)} = 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ |         |         | ①+① |
|----------|-----------------------|--|---------|---------|-----|
| Initial  | $x = 0$               | excès  | 0       | 0       |     |
| Final    | $x_f = x_{\text{eq}}$ | excès  | $s_3 V$ | $s_3 V$ | ①   |

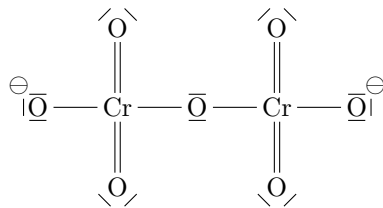
Loi d'action de masse  $K_{s_3} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{s_3^2}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow s_3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} c^{\circ} \sqrt{K_{s_2}} \Rightarrow s_3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Comme  $s_2 > s_3$ , on en déduit que  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est plus soluble ① que  $\text{AgCl}$ .

/5 [7] On utilise l'ion chromate comme **indicateur coloré** ① de fin de réaction lors du dosage des ions chlorure par les ions argent (méthode de Mohr) : on introduit **quelques gouttes** ① de chromate de potassium dans le bécher contenant la solution d'ions chlorure à doser ; cette solution est dosée par le **nitrate d'argent** ①. Il apparaît **d'abord le précipité blanc** de chlorure d'argent ①  $\text{AgCl}_{(s)}$ , puis lorsque les ions chlorure ont disparu (ou du moins qu'il en reste une quantité négligeable devant la quantité initiale), il y a alors apparition du précipité rouge de chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$  ①.

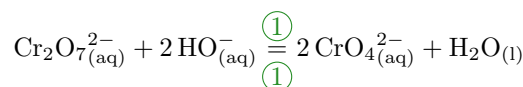
## II/C Dosage

/2 [8]



/2 [9] C'est un titrage pH-métrique. Il faut donc une électrode combinée constituée d'une électrode de verre ① et d'une électrode de référence ① au calomel saturé par exemple.

/2 [10] C'est le titrage d'un acide faible par une base forte :



/3 [11] On lit le volume à l'équivalence  $V_{\text{eq}} = 17 \text{ mL}$  ①.

À l'équivalence  $C_1 V_1 = \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2}$ , soit  $C_1 \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2 V_1} \Rightarrow C_1 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

/5 [12] Demi-équivalence

Loi d'action de masse  $K^{\circ} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}^2 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{eq}} c^{\circ 3}} = 2C_1 10^{-2\text{pH}_A}$

$$\Leftrightarrow K \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,7 \times 10^{-15} \quad \textcircled{1}+\textcircled{1}$$

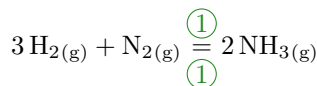
La constante d'équilibre de la réaction de titrage vaut alors  $K' = \frac{K}{K_e^2} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,7 \times 10^{13} \gg 1$ . Il s'agit bien d'une bonne réaction de titrage du point de vue de sa quantitativité. ①

**/88 P1 Propriétés de l'azote (D'après banque PT 2008)**

Les parties sont indépendantes

**/18 I/A Synthèse de l'ammoniac**

/2 1



1

/4 2

$$Q_r \xrightleftharpoons[1]{1} \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 a(\text{N}_2)} \Leftrightarrow Q_r \xrightleftharpoons[1]{1} \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 (P^\circ)^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2} P^2}$$

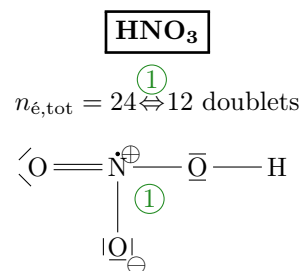
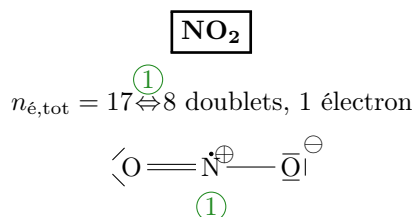
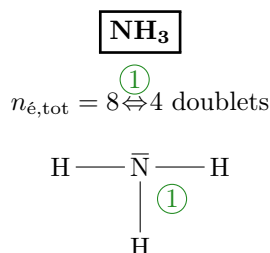
On rappelle que pour le constituant gazeux  $X_i$ , l'activité s'écrit  $a_i = \frac{p_i}{P^\circ} = \frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^\circ}$  avec  $p_i$  la pression partielle de  $X_i$  et  $n_i$  sa quantité de matière.

/2 3 À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre  $K^\circ$  ①. C'est la loi d'action de masse ①, ou de GULDBERG-WAAGE

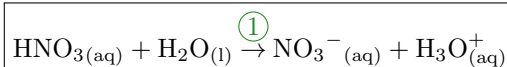
/2 4 D'après l'expression obtenue question ②, une élévation de pression sans modifier la composition du système diminue ① le quotient de réaction. Le système va donc évoluer dans le sens direct ① (formation du produit  $\text{NH}_3$ ) pour retourner à l'équilibre.

/1 5 Un catalyseur permet d'augmenter la vitesse de réaction. ①

/7 6 ◇ Hydrogène : 1 électron de valence ◇ Azote : 5 électrons de valence ① ◇ Oxygène : 6 électrons de valence

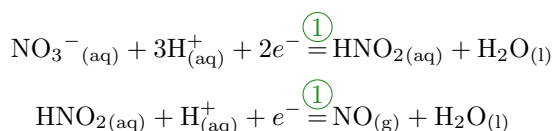
**/19 I/B Diagramme potentiel-pH**

/2 7 Le  $\text{p}K_A$  de l'acide nitrique est négatif, il s'agit d'un acide fort. La réaction avec l'eau est totale : ①



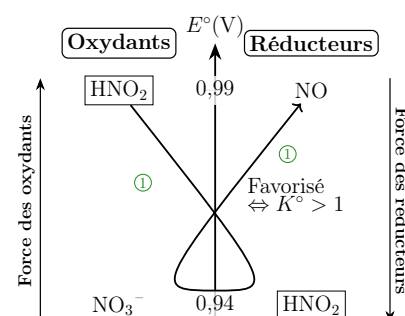
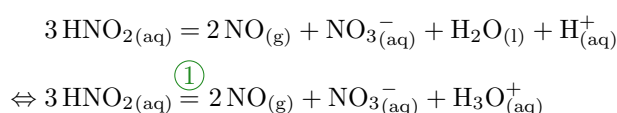
L'espèce  $\text{HNO}_3$  n'est donc pas présente en solution aqueuse, elle n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH.

/2 8



/5 9 D'après la règle du gamma,  $\text{HNO}_2$  réagit avec lui-même. Cette espèce est instable ①. La réaction observée est une dismutation ①.

En réutilisant les demi-équations de la question précédente, on obtient :

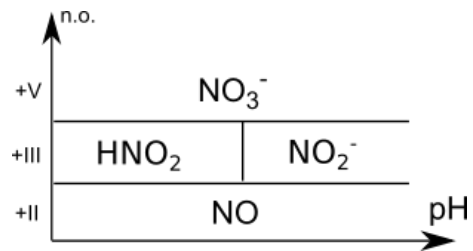


/4 10 ◇ Dans  $\text{NO}_{(\text{g})}$  :  $\boxed{\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{II}}$

① ◇ Dans  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}$  :  $\boxed{\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{III}}$

① ◇ Dans  $\text{NO}_{3^{-}(\text{aq})}$  :  $\boxed{\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{V}}$

On en déduit le diagramme de situation ① :



/2 11 En réutilisant les résultats de la question 10, on obtient :

◇ (I) : Ion nitrate  $\text{NO}_3^{-}$  ;      ◇ (II) : Monoxyde d'azote  $\text{NO}$  ;      ◇ (III) : Ion nitrite  $\text{NO}_2^{-}$ .

/4 12

$$\text{NO}_{3(\text{aq})}^{-} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2e^{-} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{NO}_{2(\text{aq})}^{-} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$

$$\Rightarrow E(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^{-}][\text{H}^{+}]^2}{[\text{NO}_2^{-}](c^{\circ})^2} \right)$$

$$[\text{NO}_3^{-}]_{\text{front}} = [\text{NO}_2^{-}]_{\text{front}} = C_t \Rightarrow \boxed{E(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) - 0,06\text{pH}}$$

La frontière est une droite de pente  $-0,06\text{V}$  par unité de  $\text{pH}$ .

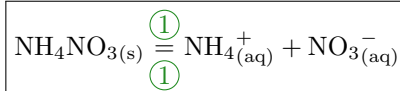
Sur le graphique, on lit les coordonnées d'un point par lequel passe cette droite frontière : ( $\text{pH} = 8,0$  ;  $E = 0,34\text{V}$ ).  
On calcule alors :

$$\underline{E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 0,82\text{V}}$$

## /23 I/C Teneur en élément azote d'un engrais

/2 13

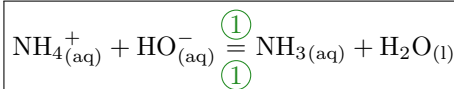
Dissolution du nitrate d'ammonium :



/2 14 L'ion ammonium est un acide. ① C'est l'acide conjugué de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  : il cède un proton. ①

/2 15

Équation de la réaction de titrage :



/3 16 En utilisant la méthode des tangentes ①, on obtient :

$$\boxed{V_E \stackrel{\textcircled{1}}{=} 14,2\text{ mL} \quad ; \quad \text{pH}_E \stackrel{\textcircled{1}}{=} 11,2}$$

/3 17 À l'équivalence, les réactifs ont été consommés ①, la solution contient des ions nitrate et des ions sodium (espèces spectatrices), de l'eau (solvant) ① et de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  qui est une base faible ①, ce qui explique le  $\text{pH}$  basique.

/4 18 À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques ① :

$$n_{\text{NH}_4^{+}, \text{dosé}} = n_{\text{HO}^{-}, \text{versé}}$$

$$\Leftrightarrow C_1 V_1 \stackrel{\textcircled{1}}{=} c V_E$$

en notant  $C_1$  la concentration de la solution préparée en dissolvant l'engrais.

La quantité de matière de nitrate d'ammonium présente dans la fiole jaugée de volume  $V_0$  s'écrit :

$$\boxed{n_{\text{NH}_4^{+}} = C_1 V_0 \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{c V_E V_0}{V_1}} \Rightarrow \underline{n_{\text{NH}_4^{+}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

/7 [19] Chaque mole de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  contient deux moles d'élément azote. ①

$$n_{\text{N,tot}} = 2n_{\text{NH}_4^+}$$

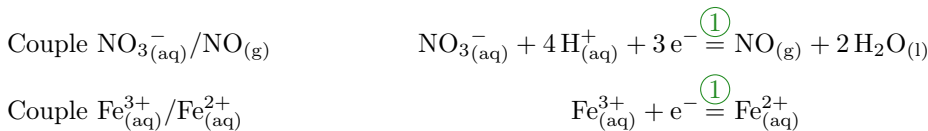
$$\Leftrightarrow \boxed{m(\text{N}) \textcircled{1} 2n_{\text{NH}_4^+} M(\text{N})} \Rightarrow \underline{m(\text{N}) \textcircled{1} = 1,96 \text{ g}}$$

$$p \text{ pourcentage massique} \Leftrightarrow p = \frac{m(\text{N}) \textcircled{1} 2n_{\text{NH}_4^+} M(\text{N})}{m_{\text{engrais}}} \Rightarrow \underline{p = 0,327 \textcircled{1} = 32,7\%}$$

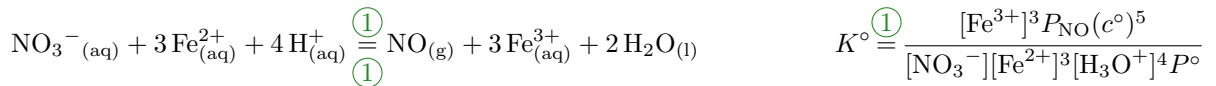
Le résultat obtenu est proche de l'indication du fabricant. ① Les incertitudes de mesure ne sont pas calculées ici, il n'est pas possible de conclure sur la compatibilité entre les deux résultats. ①

## /28 I/D Pollution par les nitrates : dosage indirect des nitrates

/2 [20]



/9 [21] À partir des demi-équations précédentes, on obtient l'équation de la réaction :



À l'équilibre il y a égalité des potentiels des couples en présence ①, d'où

$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\Leftrightarrow E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + \frac{0,06}{3} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^4 P^\circ}{P_{\text{NO}}(c^\circ)^5} \right) \textcircled{1} \textcircled{1} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$\Leftrightarrow E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,06}{3} \log(K^\circ)$$

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ \textcircled{1} = 10^{\frac{3}{0,06} (E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}}$$

A.N. :  $K^\circ \textcircled{1} = 10^{9,5}$

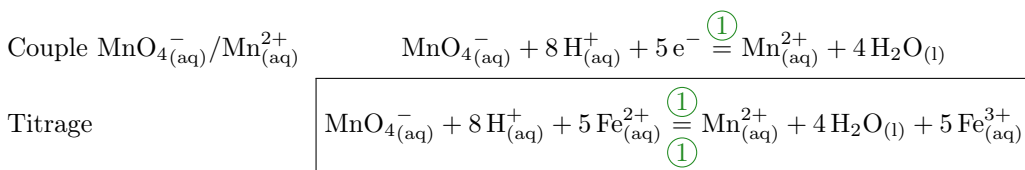
La constante d'équilibre  $K^\circ \gg 10^3$  donc on peut considérer la réaction quasi-totale ①. Cependant, elle ne nous renseigne pas sur la cinétique ① de la réaction. On réalise un titrage indirect sans doute parce que la réaction est lente ①. Autrement, le suivi potentiométrique est peut-être difficile à suivre, par exemple avec un **faible saut** de potentiel ①.

/3 [22] Quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  restant présente dans l'erlenmeyer :

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} \textcircled{1} = n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} - n_{\text{Fe}^{2+} \text{ ayant réagi avec NO}_3^-}$$

Avec la stœchiométrie ①  $\Leftrightarrow \boxed{n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} \textcircled{1} = n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} - 3n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}}}$

/3 [23]



/4 [24]

D'après la question [22], nous avons :  $n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} = \frac{1}{3}(n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} - n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}})$

À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}^{2+} \text{ titré}} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} 5n_{\text{MnO}_4^- \text{ versé}} \\ \Leftrightarrow n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} &= 5c_2V \\ \text{Or,} \quad n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} &= c_1V_1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{1}{3} (c_1V_1 - 5c_2V)$$

$$\text{A.N. : } n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2,78 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

ce qui correspond à la valeur fournie par l'énoncé  $\textcircled{1}$ .

/3  $\boxed{25}$

$$\text{Concentration massique en ions nitrate : } C_m \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} M(\text{NO}_3^-)}{V_0}$$

$$\text{A.N. : } C_m = 3,45 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 34,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

La valeur obtenue est inférieure à la teneur maximale autorisée ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) : cette eau est potable.  $\textcircled{1}$

/4  $\boxed{26}$

La masse maximale d'ions nitrate que peut consommer cet enfant de masse  $m$  égale à 35 kg est :

$$m_{\text{nitrates max}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} x \times m \quad \text{avec} \quad x = 3,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Cherchons le volume  $V_{\text{eau}}$  qui contient cette masse :

$$V_{\text{eau}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{m_{\text{nitrates max}}}{C_m}$$

$$\text{A.N. : } V_{\text{eau}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 3,70 \text{ L}$$

Avec une concentration massique de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (limite autorisée), l'application numérique donne 2,6 L, ce qui est sans doute supérieur  $\textcircled{1}$  au volume d'eau consommé par un enfant en une journée.

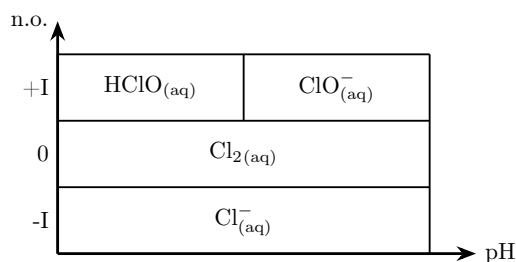
## /53 **P2** Exploitation du diagramme $E - \text{pH}$ du chlore (D'après Centrale TSI 2018)

### II/A Diagramme du chlore

/7  $\boxed{1}$

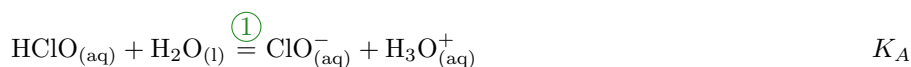
**TABLEAU 8.1** – Calcul du nombre d'oxydation

| Espèce                    | $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ | $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ | $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ | $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| n.o.(Cl)                  | +I $\textcircled{1}$        | +I                           | 0 $\textcircled{1}$        | -I $\textcircled{1}$        |
| Domaine $\textcircled{1}$ | C                           | D                            | B                          | A                           |



**FIGURE 8.1** – Diagramme de situation  $\textcircled{1} + \textcircled{1}$

On prouve le caractère acide de  $\text{HClO}$  par une équation :



/3  $\boxed{2}$  Pour des espèces acido-basiques dissoutes, par la relation de HENDERSON on a

$$\text{pH} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} \Rightarrow \text{pH}_{\text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{p}K_A \Rightarrow \text{p}K_A \stackrel{\textcircled{1}}{=} 7,25$$



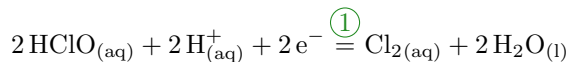
/7 [3] La demi équation rédox du couple B/A est  $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ , ainsi l'équation de la frontière est donnée par

$$E \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2}$$

On nous signale qu'il y a égalité des concentrations en éléments sur la frontière, donc  $2[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]$ , et comme  $2[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}^-] = c$ , nous avons que  $[\text{Cl}_2] = c/4$  et  $[\text{Cl}^-] = c/2$ . Finalement

$$E \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ - 0,03 \log c$$

Pour déterminer  $E$  on peut utiliser les informations sur la frontière entre  $B$  et  $C$  :



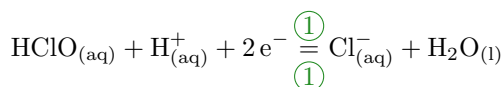
ainsi la pente est de  $0,06 \text{ V/pH}$ , et ainsi

$$E = 1,56 \text{ V} - 0,06 \text{ V/pH} \cdot 2,17 \text{ pH} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,43 \text{ V}$$

En conclusion,

$$E^\circ \stackrel{\textcircled{1}}{=} E + 0,03 \log c \Rightarrow E^\circ \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,40 \text{ V}$$

/2 [4]



/3 [5] La formule de NERNST pour ce couple donne

$$E \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \Leftrightarrow E_{\text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ - 0,03 \text{ pH}$$

Avec l'égalité des concentrations à la frontière. Ainsi, la pente est de  $-0,03 \text{ V/pH}$   $\textcircled{1}$ . En prolongeant la frontière, on remarque qu'elle passe par les points  $(2,17; 1,43)$  et  $(10,5; 1,2)$ , ce qui confirme une pente de  $-0,03 \text{ V/pH}$   $\textcircled{1}$ .

/2 [6] En  $\text{pH} = 2,17$ ,  $E \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,43 \text{ V}$ , ainsi  $E^\circ = 1,43 \text{ V} + 0,03 \text{ V/pH} \cdot 2,17 \text{ pH} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,50 \text{ V}$

## II/B Diagramme de l'eau

/8 [7] On écrit les demi-équations associées puis les potentiels :

◇  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  :  $\textcircled{1}$

$$\begin{aligned} 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \\ \Rightarrow E_1 &\stackrel{\textcircled{1}}{=} E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{c^{\circ 4} p^\circ} \right) \\ \Leftrightarrow E_1 &= E_1^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \end{aligned}$$

$$p_{\text{O}_2, \text{front}} = 1 \text{ bar} = p^\circ$$

$$\Rightarrow E_{1, \text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} E_1^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

◇  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_2(\text{g})$  :  $\textcircled{1}$

$$\begin{aligned} \text{H}_2(\text{g}) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \\ \Rightarrow E_2 &\stackrel{\textcircled{1}}{=} E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c^{\circ 2} p_{\text{H}_2}} \right) \\ \Leftrightarrow E_2 &= E_2^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left( \frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \right) \end{aligned}$$

$$p_{\text{O}_2, \text{front}} = 1 \text{ bar} = p^\circ$$

$$\Rightarrow E_{2, \text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} E_2^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

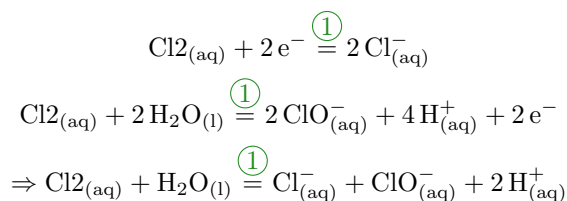
/4 [8] les lignes de séparation des domaines de l'eau partent à  $\text{pH}=0$  à  $0$  et  $1,23 \text{ V}$  respectivement, avec une pente de  $-0,06 \text{ V/pH}$   $\textcircled{1}$ , elles sont **intégralement en dessous**  $\textcircled{1}$  de tous les autres segments du diagramme  $E\text{-pH}$ . En superposant ces deux diagrammes, nous remarquons que seul  $\text{Cl}^-$  peut coexister  $\textcircled{1}$  dans l'eau car toutes les autres espèces ont des domaines disjoints  $\textcircled{1}$  avec celui de l'eau.

## II/C Étude de la cellule d'électrolyse

/4 [9] À l'anode il se produit une **oxydation** ①, ainsi il se produit du  $\text{Cl}_2$  selon la réaction  $2\text{Cl}_{(\text{aq})}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ .

À la cathode, il se produit une **réduction** ①, donc la formation de  $\text{H}_2$  selon la réaction  $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{H}_{2(\text{g})}$

/4 [10]



C'est une **dismutation**. ①

/2 [11]

$$m \stackrel{\textcircled{1}}{=} c_s \cdot V_0 = 5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 150\text{ m}^3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 750\text{ kg}$$

/4 [12] Cherchons la quantité de dichlore formée par seconde :

$$n_{\text{Cl}_2} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{m_{\text{max}}}{2M_{\text{Cl}} \times 3600\text{ s}\cdot\text{h}^{-1}}$$

Or la formation à l'anode d'une mole de  $\text{Cl}_2$  s'accompagne de la libération de 2 moles d'électrons, ainsi  $n_e \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2n_{\text{Cl}_2}$ .  
Finalement,

$$\boxed{i \stackrel{\textcircled{1}}{=} e\mathcal{N}_a \frac{n_e}{\Delta t} = \mathcal{F} \frac{m_{\text{max}}}{M_{\text{Cl}} \times 3600\text{ s}\cdot\text{h}^{-1}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 20\text{ A}}$$

/3 [13]  $P \stackrel{\textcircled{1}}{=} UI \stackrel{\textcircled{1}}{=} 150\text{ W}$ , ce qui n'est pas excessif, sauf s'il faut la faire tourner en continu... ①