

## Transformations de la matière

Tout moyen de communication est interdit

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés dans les sacs

Les calculatrices sont autorisées

Au programme

Toute la chimie sauf la cinétique : acide-base, précipitation, oxydoréduction et diagrammes  $E - \text{pH}$

### Sommaire

<b>E1</b>	Dioxyde de carbone en solution aqueuse . . . . .	<b>2</b>
<b>E2</b>	Autour du chrome . . . . .	<b>3</b>
<b>P1</b>	Propriétés de l'azote . . . . .	<b>5</b>
<b>P2</b>	Exploitation du diagramme $E - \text{pH}$ du chlore . . . . .	<b>7</b>

Les différentes questions peuvent être traitées dans l'ordre désiré. **Cependant**, vous indiquerez le numéro correct de chaque question. Vous prendrez soin d'indiquer sur votre copie si vous reprenez une question d'un exercice plus loin dans la copie, sous peine qu'elle ne soit ni vue ni corrigée.

Vous porterez une attention particulière à la **qualité de rédaction**. Vous énoncerez clairement les hypothèses, les lois et théorèmes utilisés. Les relations mathématiques doivent être reliées par des connecteurs logiques.

Vous prendre soin de la **présentation** de votre copie, notamment au niveau de l'écriture, de l'orthographe, des encadrements, de la marge et du cadre laissé pour la note et le commentaire. Vous **encadrerez les expressions littérales**, sans faire apparaître les calculs. Vous ferez apparaître cependant le détail des grandeurs avec leurs unités. Vous **soulignerez les applications numériques**.

Ainsi, l'étudiant-e s'expose aux malus suivants concernant la forme et le fond :

#### Malus

- ◇ A : application numérique mal faite ;
- ◇ N : numéro de copie manquant ;
- ◇ P : prénom manquant ;
- ◇ E : manque d'encadrement des réponses ;
- ◇ M : marge non laissée ou trop grande ;
- ◇ V : confusion ou oubli de vecteurs ;
- ◇ Q : question mal ou non indiquée ;
- ◇ C : copie grand carreaux ;
- ◇ U : mauvaise unité (flagrante) ;
- ◇ H : homogénéité non respectée ;
- ◇ S : chiffres significatifs non cohérents ;
- ◇  $\varphi$  : loi physique fondamentale brisée.

## Préliminaire

- 1) Inscrire sur votre copie une remarque **pertinente** issue du devoir précédent.

### /43 E1

**Dioxyde de carbone en solution aqueuse**

#### I/A

**Les pluies acides**

Le dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_2(\text{g})$  a un caractère acide. Il réagit avec l'eau pour former « l'acide carbonique » que nous noterons  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . On considère de l'eau de pluie en équilibre avec le  $\text{CO}_2(\text{g})$  de l'atmosphère à 298 K, la pression totale étant de 1 bar et la pression partielle en  $\text{CO}_2(\text{g})$  étant  $P(\text{CO}_2(\text{g})) = 35 \times 10^{-5}$  bar.

La concentration de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  dans l'eau de pluie vaut  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :

- ◇ Couple  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  :  $\text{p}K_{a_1} = 6,3$
- ◇ Couple  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  :  $\text{p}K_{a_2} = 10,3$

- 1 Sur une même échelle en pH, représenter le diagramme de prédominance du dioxyde de carbone et de ses composés dérivés.
- 2 Calculer le pH de l'eau de pluie, en considérant que le dioxyde de carbone est le seul responsable de la valeur que prend le pH de l'eau de pluie. Pour ce calcul, on pourra émettre l'hypothèse que l'on peut n'envisager que la première acidité. On vérifiera *a posteriori* cette hypothèse.

#### I/B

**Le dioxyde de carbone au laboratoire**

- 3 Donner la position de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène dans le tableau périodique. Préciser leur nombre d'électrons de valence. On donne les numéros atomiques :

$$\text{H} : Z = 1 \quad ; \quad \text{C} : Z = 6 \quad ; \quad \text{O} : Z = 8$$

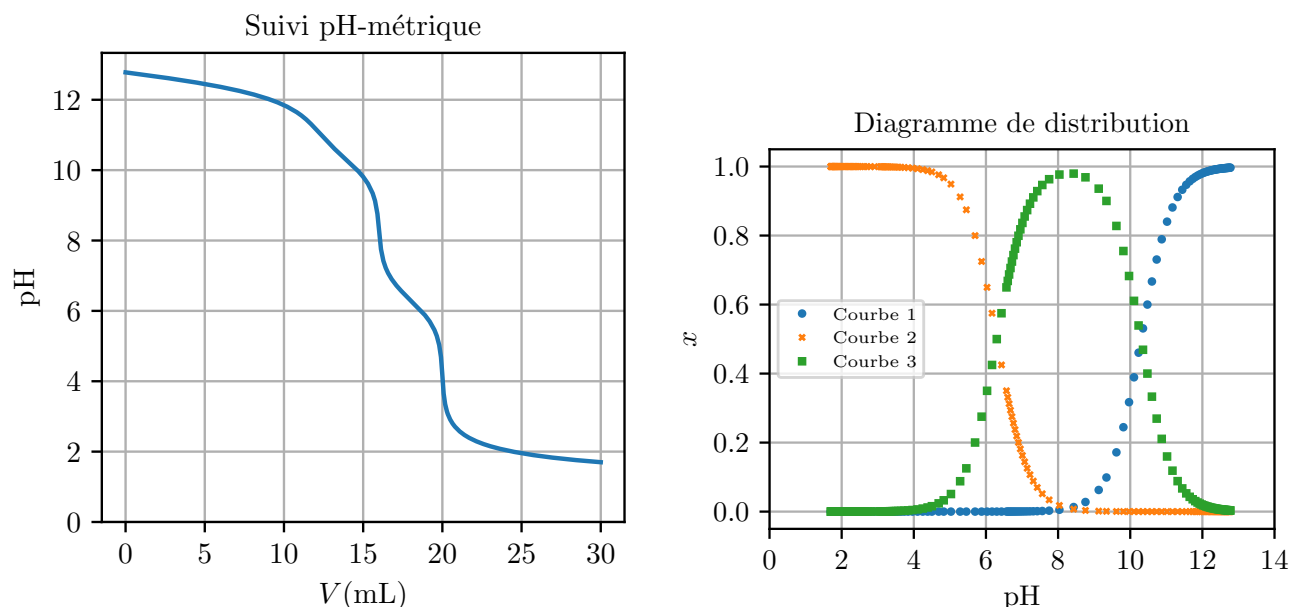
- 4 Donner une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , et des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- 5 En vous aidant du diagramme établi à la question 1, calculer les concentrations molaires en  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  contenues dans des solutions tamponnées de 1,0 L à un pH donné (cf. tableau ci-dessous) quand on y a introduit 0,10 mol de  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Vous recopierez le tableau ci-dessous et le complèterez.

pH	2	6,3	8	10,3	14
$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					
$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					

Une solution de soude de concentration  $C_B$  a été abandonnée dans un laboratoire pendant plusieurs jours, dans un flacon débouché de volume  $V_{\text{tot}} = 1 \text{ L}$ . Lorsqu'on récupère le flacon, on décide de doser un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  de la solution contenue dans le flacon par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le suivi pH-métrique donne la courbe qui suit. Il apparaît sur cette courbe deux points d'inflexion correspondant aux volumes  $V_1 = 15,8 \text{ mL}$  et  $V_2 = 20,1 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique versé.

On donne aussi le diagramme de distribution en fonction du pH pour les espèces  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .



- 6 Quelles sont les espèces présentes dans la solution avant le titrage ?
- 7 Quelles sont les réactions susceptibles de se produire au cours du titrage ? On précisera la valeur des constantes d'équilibre, et on analysera les valeurs de ces constantes au regard de la courbe de titrage et du diagramme de distribution donnés. Indiquer notamment lesquelles sont successives ou non.
- 8 En déduire la concentration  $C_B$  de la solution de soude et la quantité de matière de dioxyde de carbone dissous dans le flacon de volume  $V_{\text{tot}} = 1,00 \text{ L}$ .

## /43 E2 Autour du chrome

### Données

Du grec khrōma ou du latin chroma (couleur).

Il a été découvert par Louis Vauquelin en 1797. Il est présent dans la croûte terrestre (0,03%), où on le trouve sous forme de chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Il est utilisé dans le chromage des métaux, le tannage du cuir, la teinture de tissus, dans les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et un oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur vert émeraude).

- ◇  $Z(\text{Cr}) = 24$
- ◇  $K_e = 10^{-14}$
- ◇  $K_{s1}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 10^{-31}$
- ◇  $K_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12}$

### II/A Les ions en solution aqueuse

En solution aqueuse, le cation  $\text{Cr}^{3+}$  (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et un ion  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée sur la figure 8.1, pour une concentration totale  $C_0$  en chrome III en solution.

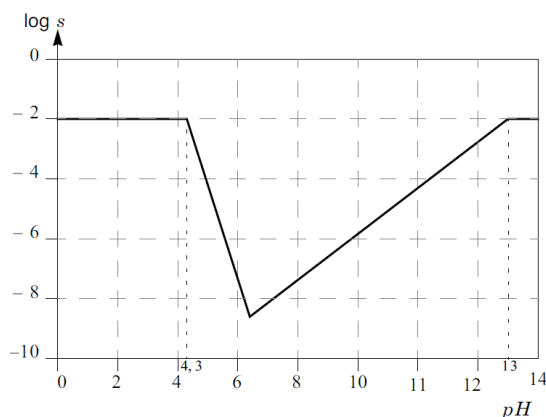


FIGURE 8.1 – Influence du pH sur la solubilité des espèces du chrome.

- 1 Pourquoi peut-on parler pour  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  d'hydroxyde « amphotère » ?
- 2 Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , puis tracer ce diagramme. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
- 3 Quelle est la valeur de  $C_0$  ?
- 4 Définir le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

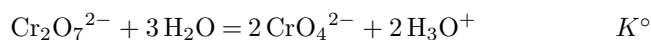
## II/B Précipitation avec les ions $\text{Ag}^+$

Les ions chromate donnent avec les ions argent  $\text{Ag}^+$  un précipité rouge de chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . On néglige dans cette question les propriétés basiques de l'ion chromate.

- 5 Quelle est la solubilité  $s_2$  du chromate d'argent dans l'eau pure ?
- 6 Le produit de solubilité de  $\text{AgCl}$  vaut  $K_{s3} = 10^{-10}$ . Quel est le précipité le plus soluble ?
- 7 Dédire des résultats précédents une méthode de dosage des ions chlorure. Décrire alors les principales étapes du dosage.

## II/C Dosage

Les ions chromate (jaune)  $\text{CrO}_4^{2-}$  et dichromate (orange)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  donnent lieu à un équilibre acido-basique :



On dose  $V_1 = 100,0\text{ mL}$  d'une solution de dichromate de potassium à la concentration  $C_1$  par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration  $C_2 = 0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'allure de la courbe de dosage est donnée sur la figure 8.2.

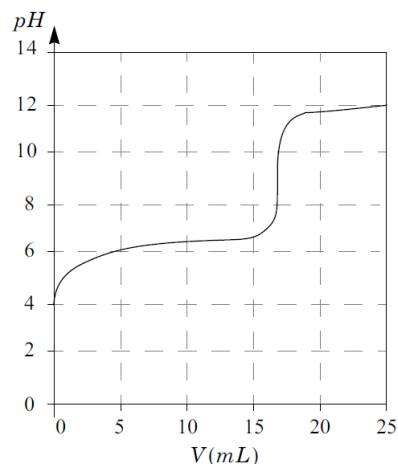


FIGURE 8.2 – Suivi pH-métrique du titrage.

- 8 Donner la structure de Lewis de l'ion dichromate, sachant que ce composé ne met en jeu que des liaisons  $\text{Cr}-\text{O}$ .
- 9 Quelles sont les électrodes utilisées pour le dosage ?
- 10 Quelle est la réaction de dosage ?
- 11 Dédire de la courbe de dosage la valeur de  $C_1$ .
- 12 On lit le pH à la demi-équivalence  $\text{pH}_A = 6,5$ . Exprimer  $K$  en fonction de  $\text{pH}_A$  et  $C_1$ . On négligera l'effet de la dilution au cours du titrage en considérant que le volume total de la solution vaut  $V_1$  quel que soit le volume  $V$  de soude versé. En déduire la valeur de  $K^\circ$ , ainsi que celle de la constante d'équilibre  $K'$  de la réaction de titrage.

**/91 P1 Propriétés de l'azote**

Les parties sont indépendantes

**Données à 25 °C**

- |  |   |
|--|---|
| ◇ $pK_A(\text{HNO}_{3(\text{aq})}/\text{NO}_{3(\text{aq})}^-) = -1,37$ | ◇ $E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V}$      |
| ◇ $pK_A(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{aq})}^-) = 3,3$   | ◇ $E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$         |
| ◇ $pK_A(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_{3(\text{aq})}) = 9,2$   | ◇ $E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,99 \text{ V}$          |
| ◇ $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$                  | ◇ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$       |
| ◇ $M(\text{Ti}) = 48,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$                  | ◇ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$ |
| ◇ $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$                   | ◇ $E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}^{20}_{(\text{aq})}) = 1,5 \text{ V}$   |
| ◇ $M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$              | ◇ Volume molaire gaz parfait $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$                 |
| ◇ $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$          | ◇ $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$                        |

**/18 I/A Synthèse de l'ammoniac**

Le procédé *Haber* est un procédé chimique en phase gazeuse servant à la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(\text{g})}$  par hydrogénation du diazote  $\text{N}_{2(\text{g})}$  atmosphérique par le dihydrogène  $\text{H}_{2(\text{g})}$  en présence d'un catalyseur.

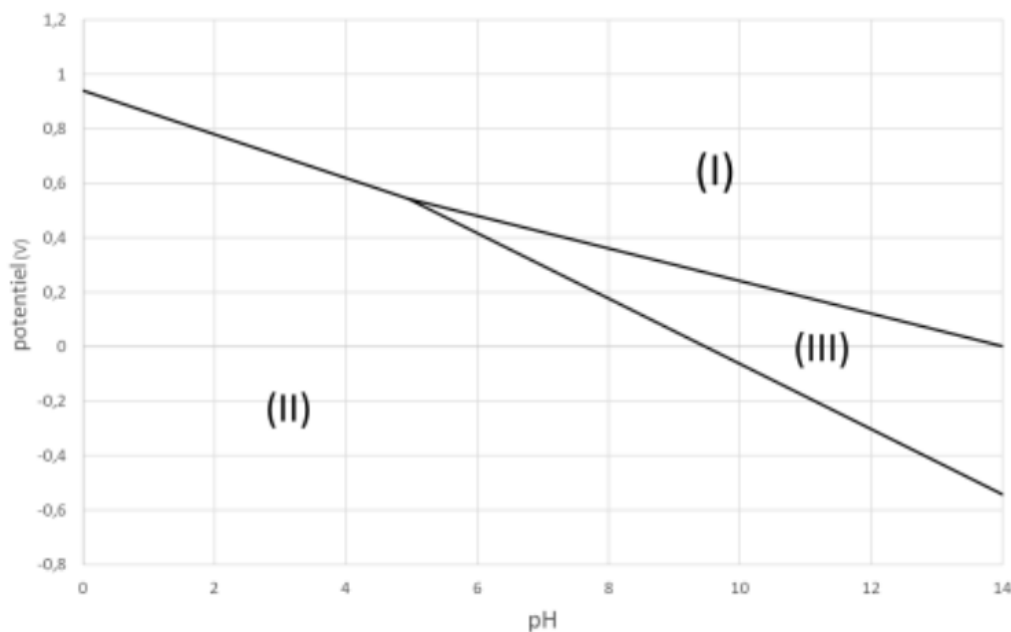
- 1 Écrire l'équation de la réaction, notée (1) pour une mole de diazote.
- 2 Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  associé à l'équilibre (1) en fonction des activités d'abord, puis des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale  $n_{\text{tot}}$ , de la pression  $P$  du système et de la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .
- 3 Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction lorsque le système atteint l'équilibre chimique. On n'attend pas de valeur numérique. Comment s'appelle cette loi ?
- 4 On suppose que le système a atteint son état d'équilibre. Sans modifier la composition du système et en conservant la température constante, on élève la pression  $P$ . Dans quel sens évolue l'équilibre (1) ?
- 5 Indiquer l'intérêt d'utiliser un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.
- 6 La synthèse de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à partir de l'ammoniac passe notamment par les intermédiaires  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ . Proposer une représentation de Lewis de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison  $\text{O}-\text{O}$  et qu'une de ces représentations ne respecte pas la règle de l'octet.

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

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux ions nitrate  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ , à l'acide nitreux  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ , aux ions nitrite  $\text{NO}_{2(\text{aq})}^-$  et au monoxyde d'azote  $\text{NO}_{(\text{g})}$ . La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration  $C_t = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

- 7 En vous aidant de la valeur de  $pK_a$  de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- 8 Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}$ .
- 9 En vous appuyant sur les potentiels standard des deux couples, commenter la stabilité de  $\text{HNO}_2$ . Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
- 10 Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. Établir le diagramme de situation.

- 11 On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Indiquer la correspondance entre les espèces chimiques  $\text{NO}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$  et les zones I, II et III.



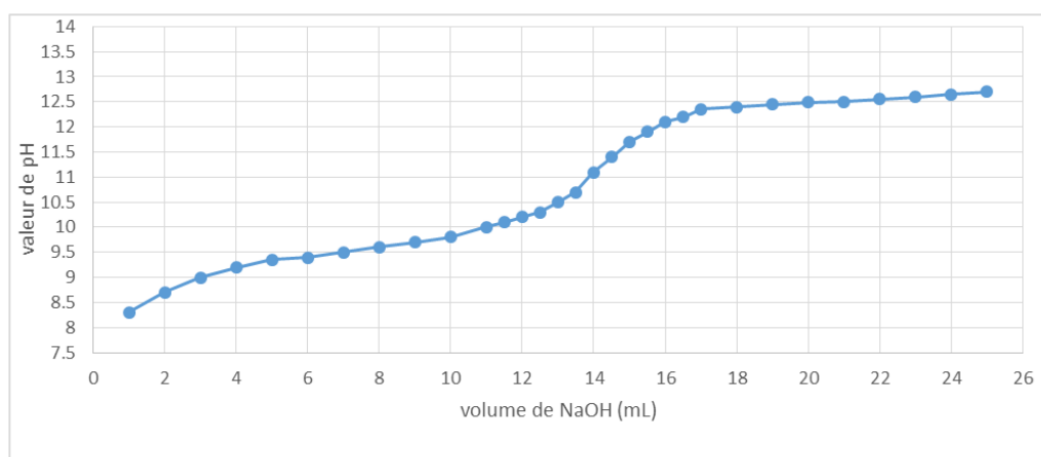
- 12 Donner l'équation de la frontière entre les domaines I et III. Déterminer le potentiel standard du couple redox considéré.

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

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(\text{s})}$ . Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de **l'élément azote N** est de 34,4%.

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution préparée en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de  $V_0 = 250 \text{ mL}$ . Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration  $c = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A l'équivalence, le volume de soude ajouté  $V_E$  est de 14,0 mL.

- 13 Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.
- 14 L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  est-il un acide ou une base selon Brønsted ? Justifier la réponse.
- 15 Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
- 16 La figure ci-après représente la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ . Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.



- 17 Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 18 Donner l'expression littérale de la quantité de matière d'ions  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  dans la fiole jaugée en fonction des données. En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.
- 19 Calculer la masse d'azote présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

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

Les nitrates ne sont dangereux pour la santé que s'ils sont en trop grande concentration dans l'eau. L'Organisation Mondiale de la Santé préconise, pour une personne, de ne pas consommer plus de 3,65 mg d'ions nitrate par kilogramme de masse corporelle et par jour. La législation française impose donc une teneur inférieure à  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les eaux de consommation. Des analyses sont effectuées régulièrement pour vérifier la potabilité de l'eau, en particulier la teneur en ions nitrates.

**Principe du dosage** Lors du dosage indirect, on ajoute un excès de sel de Mohr, de formule  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$  à un volume connu d'eau. Dans le sel de Mohr, le fer est à l'état d'oxydation +II.

Les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ . La concentration en nitrate dans l'eau s'en déduit.

**Protocole expérimental du dosage** Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer,  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  d'eau, puis 10 mL de solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire  $c_1 = 1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Après 45 min de chauffage au bain-marie, on dose ensuite les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  en excès à l'aide d'une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $c_2 = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On repère l'équivalence grâce au changement de couleur du milieu réactionnel, et on trouve un volume équivalent  $V = 11,0 \text{ mL}$  pour l'eau analysée.

- 20 Écrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ .
- 21 En déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu dans l'erlenmeyer avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale en déterminant l'expression puis en calculant la constante d'équilibre de cette réaction. Quel aspect de la réaction cette constante ne traite-t-elle pas ? Pour quelle probable raison fait-on un titrage indirect ? Quelle serait une autre raison ?
- 22 En déduire une relation entre la quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  restant présente dans l'erlenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs  $n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}}$  et  $n_{\text{NO}_3^-}^{\text{initiale}}$ .
- 23 Écrire la réaction du dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  par les ions permanganate.
- 24 Donner l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'ions  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  présents dans l'échantillon d'eau. Vérifier qu'on obtient  $2,78 \times 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ .
- 25 Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?
- 26 Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ? Commenter.

## /54 P2 Exploitation du diagramme $E - \text{pH}$ du chlore

### II/A Diagramme du chlore

La figure 8.3 donne le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore. Les espèces considérées, qui sont toutes en solution, sont  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$  et  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ . La concentration de tracé est  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les frontières entre deux espèces ont été calculées en traduisant l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de chaque espèce sur la frontière, la somme de ces concentrations étant égale à  $c$ .

- Justifier que les espèces A, B, C et D sont respectivement  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$  et  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .
- Déterminer le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ .
- Déterminer le potentiel standard du couple B/A.
- Écrire la demi-équation redox entre les espèces A et C.
- Déterminer la pente de la frontière C/A et en effectuer la vérification graphique.
- Déterminer le potentiel standard du couple C/A.

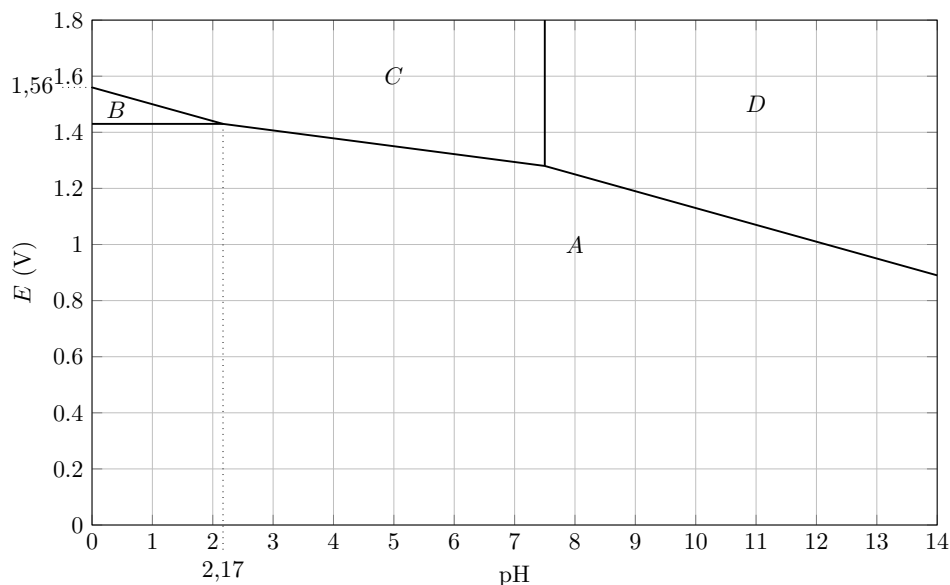


FIGURE 8.3 – Diagramme E-pH du chlore

## II/B Diagramme de l'eau

On considère les espèces  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$ . La pression de tracé est fixée à 1 bar et la concentration de tracé à  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- 7 Déterminer les équations des frontières.
- 8 Tracer succinctement sur votre copie l'allure du diagramme potentiel–pH de l'eau superposé à celui du chlore aqueux. Quels commentaires pouvez-vous formuler ?

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

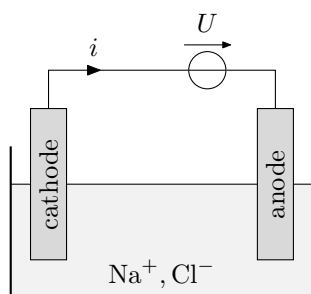


FIGURE 8.4 – L'électrolyseur

L'électrolyseur est constitué de deux électrodes en titane. Il force la réaction inverse de la réaction spontanée. Le schéma de principe est donné figure 8.4. La tension  $U$  et le courant  $i$  sont donc des grandeurs positives, mais la nature chimique de l'anode et de la cathode sont inchangées. Lors de la mise sous tension de l'électrolyseur, on observe une production de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  et de  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ . L'électrolyseur est placé en amont du système de filtrage de l'eau.

- 9 Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

L'eau d'une piscine est maintenue à un pH compris entre 7,0 et 7,4.

- 10 Écrire l'équation modélisant la réaction chimique qui, à partir de  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  en solution aqueuse, forme  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ . Comment s'appelle ce type de réaction ?

On envisage dans la suite une piscine d'un particulier de contenance  $V_0 = 150 \text{ m}^3$ .

- 11 Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ  $c_s = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (on prendra cette valeur pour les applications numériques). Quelle masse de sel le particulier doit-il acheter lors de la première mise en route du dispositif ?

Un fabricant d'électrolyseurs de piscines annonce, pour un modèle adapté à un volume maximal de bassin de  $150 \text{ m}^3$ , une production horaire maximale  $\frac{dm_{\text{max}}}{dt} = 26 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ . Pour ce modèle,  $U = 7,5 \text{ V}$ .

- 12 Calculer la valeur de  $i$  correspondant au fonctionnement maximal. On supposera le fonctionnement idéal.
- 13 Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale. Commenter le résultat.