

# Correction du DS

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 ( <i>D'après Centrale TSI 2007</i> ) . . . . .	<b>5</b>
<b>P1</b>	Propriétés de l'azote ( <i>D'après banque PT 2008</i> ) . . . . .	<b>8</b>
<b>P2</b>	Exploitation du diagramme $E - \text{pH}$ du chlore ( <i>D'après Centrale TSI 2018</i> ) . .	<b>15</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.

## /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.

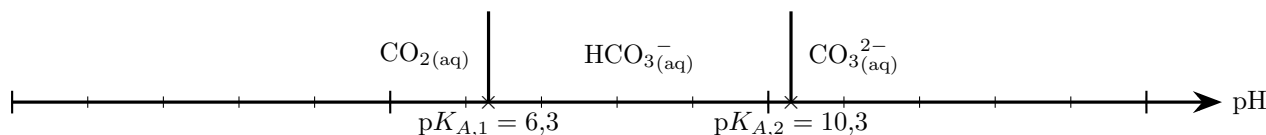
La concentration de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  dans l'eau de pluie vaut  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :

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

- /2 1 Sur une même échelle en pH, représenter le diagramme de prédominance du dioxyde de carbone et de ses composés dérivés.

#### Réponse



- /10 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.

#### Réponse

Équation		$\text{CO}_2(\text{aq})$	+	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	=	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	①+①
Initial	$x = 0$	$c_0$		excès		0		0	①
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c_0 - x_{\text{eq}} \approx c_0$		excès		$x_{\text{eq}}$		$x_{\text{eq}}$	①

Comme  $K_{a_1} \ll 1$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction faiblement avancée, soit  $x_{\text{eq}} \ll c_0$  ① =  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Loi d'action de masse  $K_{a_1} \approx \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0 c^\circ}$  soit  $x_{\text{eq}} \approx \sqrt{c^\circ c_0 K_{a_1}}$  ①  $\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = 2,44 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

On vérifie que la valeur de pH obtenue appartient bien au domaine de prédominance de  $\text{CO}_2$ , ① d'où la validité d'une réaction faiblement avancée.

De plus, ce pH est très éloigné du domaine de prédominance de  $\text{CO}_3^{2-}$ , 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 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 :

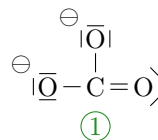
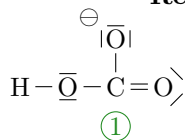
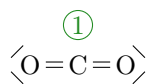
$$\text{H} : Z = 1 \quad ; \quad \text{C} : Z = 6 \quad ; \quad \text{O} : Z = 8$$

#### Réponse

- 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] Donner une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , et des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Réponse**



- /7 [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 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					

**Réponse**

On exploite la conservation de la matière

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

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,  $\text{CO}_2$  prédomine. On fait alors l'hypothèse que  $[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} \approx C_0$  (d'après l'équation (0)). L'équation (1) donne

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} \quad \text{soit} \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation (2) donne

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 2,5 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour pH = 6,3 =  $\text{p}K_{a1}$ ,  $[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_0/2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on en déduit la concentration en ion carbonate à l'aide de l'équation (2) :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} \quad \text{soit} \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour pH = 8,  $\text{HCO}_3^-$  prédomine. On fait alors l'hypothèse que  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \approx C_0$  (d'après l'équation (0)). L'équation (1) donne

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation (2) donne

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour pH = 10,3 =  $\text{p}K_{a2}$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_0/2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on en déduit la concentration en ion carbonate à l'aide de l'équation (1) :

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- [1] ◇ Pour pH = 14,  $\text{CO}_3^{2-}$  prédomine. On fait alors l'hypothèse que  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \approx C_0$  (d'après l'équation (0)). L'équation (2) donne

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} \quad \text{soit} \quad [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation (1) donne

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} \quad \text{soit} \quad [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

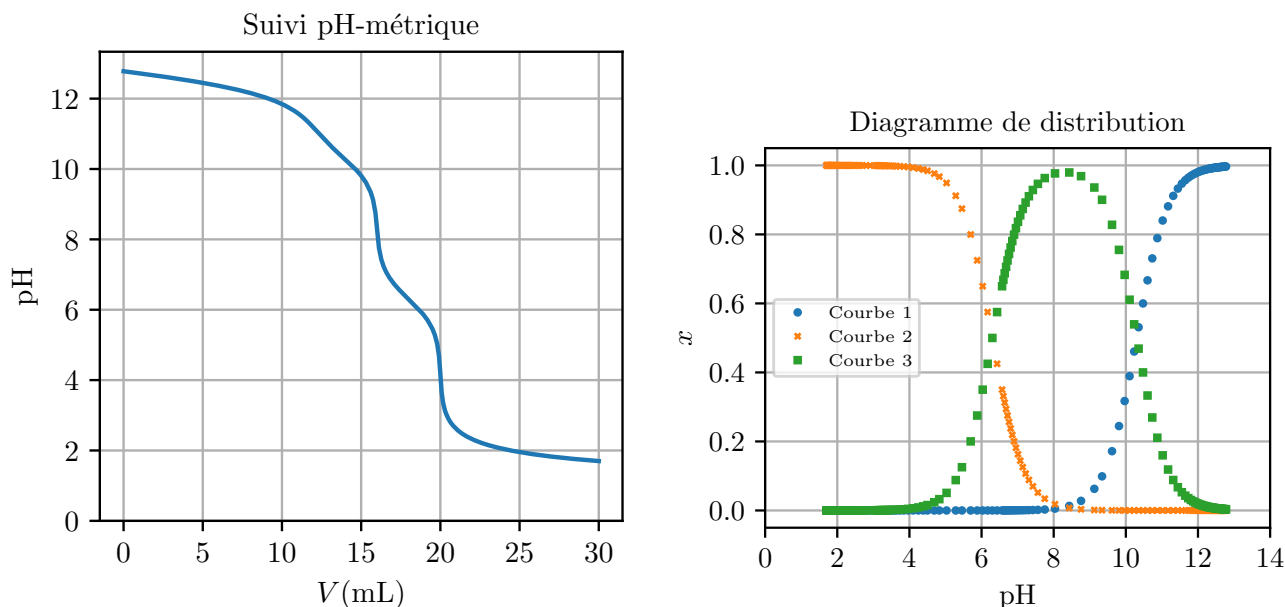
pH	2	6,3	8	10,3	14
$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-13}$
$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-5}$
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-14}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$



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  $\text{CO}_3^{2-}$ .



/2 [6] Quelles sont les espèces présentes dans la solution avant le titrage ?

### Réponse

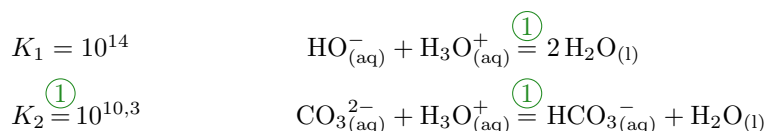
La solution de soude est composée des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  ①. Le dioxyde de carbone de l'air s'est dissous dans la solution. Comme le pH initial vaut 13, le dioxyde de carbone dissous se trouve sous la forme  $\text{CO}_3^{2-}$ . Il y a bien sûr de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . ①



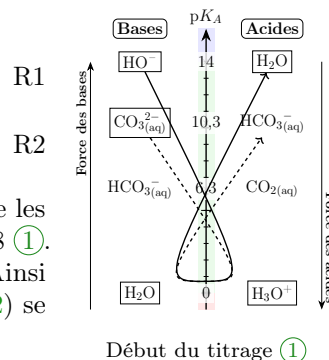
/10 [7] Quelles sont les réactions susceptibles de se produire au cours du titrage ? On précisera la valeur des constantes d'équilibre, et on analysera les valeurs de ces constantes au regard de la courbe de titrage et du diagramme de distribution donnés. Indiquer notamment lesquelles sont successives ou non.

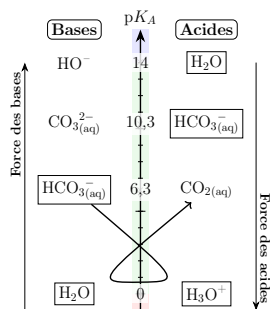
### Réponse

On trace une échelle en  $\text{p}K_A$ . Initialement, il peut y avoir deux réactions :

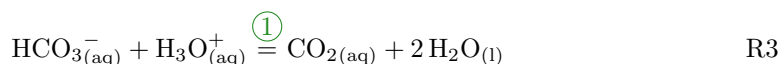


Ces deux réactions sont totales ①, mais comme  $K_1/K_2 \approx 10^4$ , on n'est pas sûr que les titrages soient successifs. Pour cela, on lit le pH à la première équivalence :  $\text{pH}(V_1) \approx 8$  ①. D'après le diagramme de distribution,  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{CO}_2(\text{aq})] \ll [\text{HCO}_3^-]$ . Ainsi la réaction (R2) est finie au volume d'acide  $V_1$  versé. Donc les réactions (R1) et (R2) se font simultanément ①.





La deuxième réaction de titrage forme  $\text{HCO}_3^-$  qui est une base faible. Elle peut donc réagir avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction



Cette réaction est quantitative. Elle se produit après les deux autres, ① pour  $V \in [V_1, V_2]$ .

Fin du titrage ②

/6 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  $V_{\text{tot}} = 1,00 \text{ L}$ .

Réponse

D'après la réaction de titrage (R3), en notant  $[\text{CO}_2]$  la concentration de dioxyde de carbone dissous dans le flacon :

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

On en déduit la quantité dans le volume total

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

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

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

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

### 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.

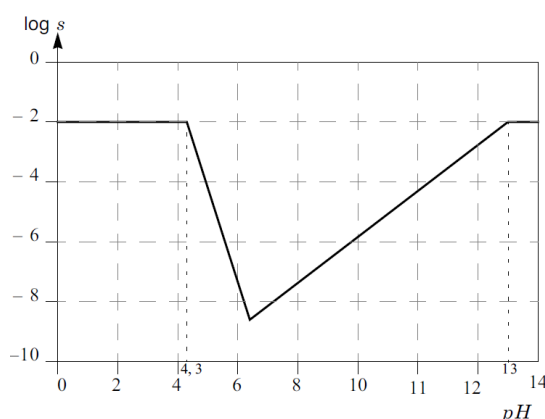
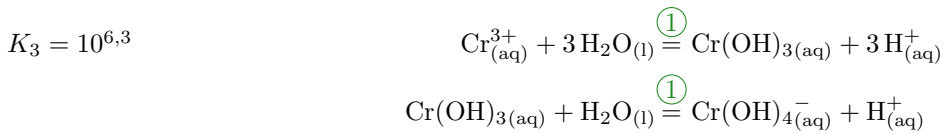


FIGURE 8.1 – Influence du pH sur la solubilité des espèces du chrome.

- /2 [1] Pourquoi peut-on parler pour  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  d'hydroxyde « amphotère » ?

**Réponse**

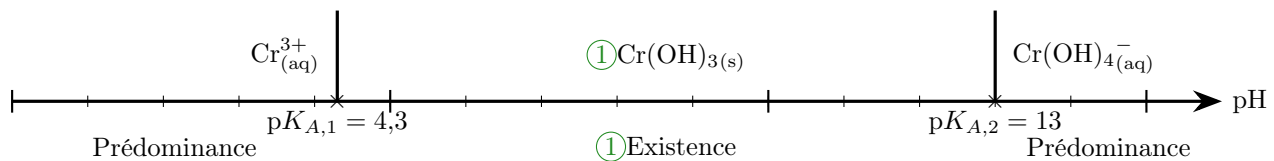
Un amphotère est une espèce à la fois acide et basique. Or,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  est la base de  $\text{Cr}^{3+}$  et l'acide de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  :



- /3 [2] 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 ?

**Réponse**

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] Quelle est la valeur de  $C_0$  ?

**Réponse**

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



- /4 [4] Définir le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

**Réponse**

$K_{s_1}$  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

$$K_{s_1} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^3}{C^{\circ 4}} \Rightarrow K_{s_1} = 10^{-31,1} \quad \textcircled{1}$$

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



## 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.

- /6 [5] Quelle est la solubilité  $s_2$  du chromate d'argent dans l'eau pure ?

**Réponse**

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

Équation		$\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})} = 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$			$\textcircled{1} + \textcircled{1}$
Initial	$x = 0$	excès	0	0	
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	excès	$2s_2V$	$s_2V$	$\textcircled{1}$

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



/7 [6] Le produit de solubilité de AgCl vaut  $K_{s_3} = 10^{-10}$ . Quel est le précipité le plus soluble ?

Réponse

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

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

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

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



/5 [7] Déduire des résultats précédents une méthode de dosage des ions chlorure. Décrire alors les principales étapes du dosage.

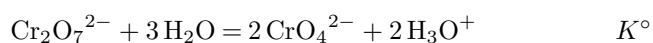
Réponse

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

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.

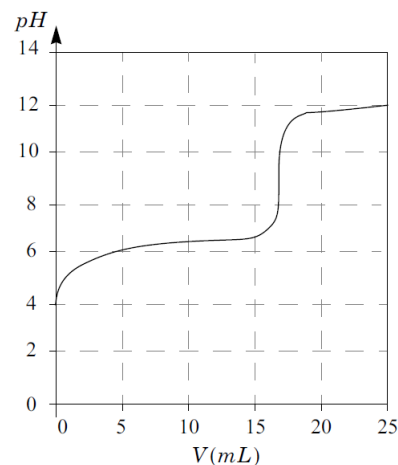
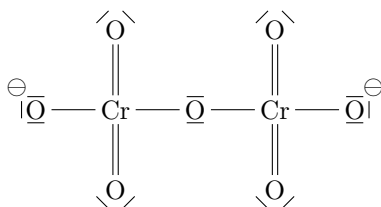


FIGURE 8.2 – Suivi pH-métrique du titrage.

/2 [8] Donner la structure de Lewis de l'ion dichromate, sachant que ce composé ne met en jeu que des liaisons Cr–O.

Réponse



/2 9 Quelles sont les électrodes utilisées pour le dosage ?

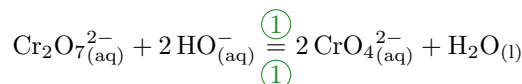
Réponse

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 Quelle est la réaction de dosage ?

Réponse

C'est le titrage d'un acide faible par une base forte :



/3 11 Déduire de la courbe de dosage la valeur de  $C_1$ .

Réponse

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  $C_1 \xrightarrow[\text{①}]{\text{①}} \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2 V_1} \Rightarrow C_1 \xrightarrow[\text{①}]{\text{①}} 8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

/5 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.

Réponse

Demi-équivalence

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_1 \text{ ①}$$

Loi d'action de masse

$$K^\circ \xrightarrow[\text{①}]{\text{①}} \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}^2 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{eq}} c^{\circ 3}} = 2C_1 10^{-2\text{pH}_A}$$

$$\Leftrightarrow K \xrightarrow[\text{①}]{\text{①}} 1,7 \times 10^{-15}$$

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

## /91 P1 Propriétés de l'azote (D'après banque PT 2008)

Les parties sont indépendantes

### Données à 25 °C

$$\diamond \text{p}K_A(\text{HNO}_{3(\text{aq})}/\text{NO}_{3(\text{aq})}^-) = -1,37$$

$$\diamond \text{p}K_A(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{aq})}^-) = 3,3$$

$$\diamond \text{p}K_A(\text{NH}_{4(\text{aq})}^+/\text{NH}_{3(\text{aq})}) = 9,2$$

$$\diamond M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\diamond M(\text{Ti}) = 48,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\diamond M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\diamond M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\diamond E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,99 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{20}) = 1,5 \text{ V}$$

$$\diamond \text{Volume molaire gaz parfait } V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\diamond \mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$



## /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.

- /2 1 Écrire l'équation de la réaction, notée (1) pour une mole de diazote.

Réponse



- /4 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  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Réponse

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

On rappelle que pour le constituant gazeux  $\text{X}_i$ , 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  $\text{X}_i$  et  $n_i$  sa quantité de matière.

- /2 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 ?

Réponse

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 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) ?

Réponse

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 Indiquer l'intérêt d'utiliser un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.

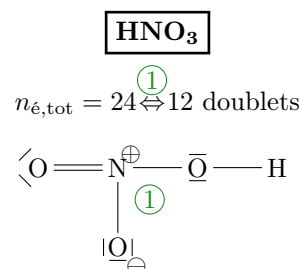
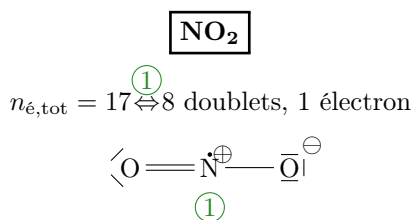
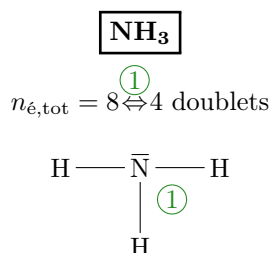
Réponse

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

- /7 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.

Réponse

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



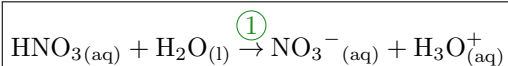
## /19 I/B Diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ , à l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , aux ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  et au monoxyde d'azote  $\text{NO}$ . 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  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

- /2 [7] En vous aidant de la valeur de  $\text{p}K_A$  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.

### Réponse

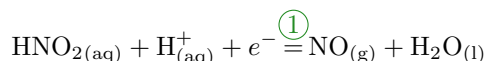
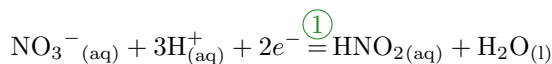
Le  $\text{p}K_A$  de l'acide nitrique est négatif, il s'agit d'un acide fort. La réaction avec l'eau est totale : ①



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

- /2 [8] Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_2/\text{NO}$ .

### Réponse

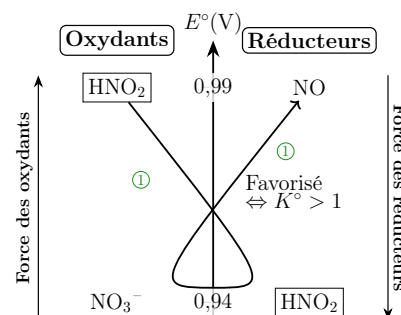
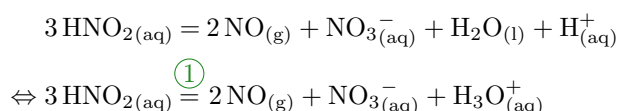


- /5 [9] En vous appuyant sur les potentiels standard des deux couples, commenter la stabilité de  $\text{HNO}_2$ . Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.

### Réponse

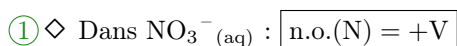
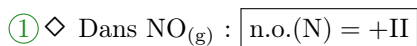
D'après la règle du gamma,  $\text{HNO}_2$  réagit avec lui-même. Cette espèce est instable ①. La réaction observée est une dismutation ①.

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

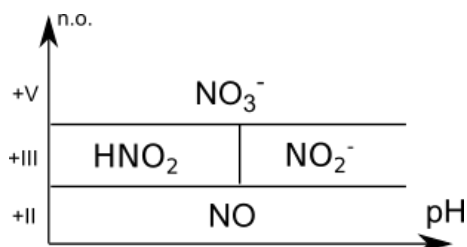


- /4 [10] Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. Établir le diagramme de situation.

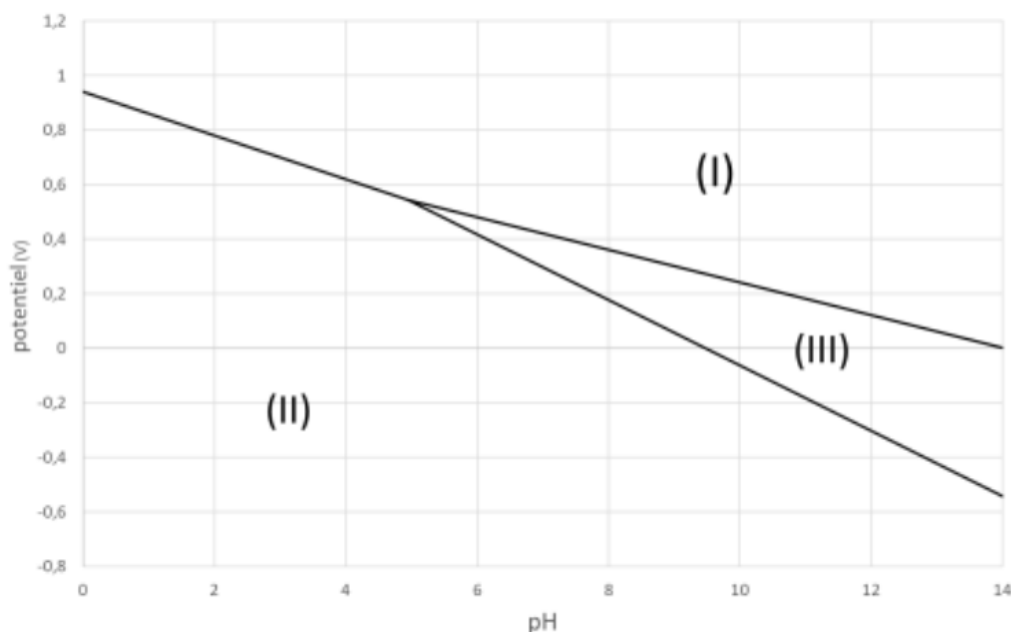
### Réponse



On en déduit le diagramme de situation ① :



- /2 [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.




---

**Réponse**


---

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  $\text{NO}_2^-$ .

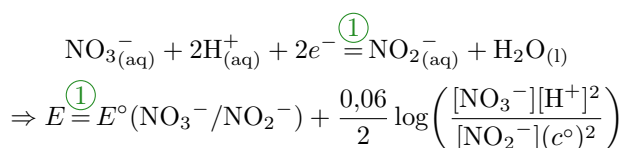


/4 12 Donner l'équation de la frontière entre les domaines I et III. Déterminer le potentiel standard du couple redox considéré.

---

**Réponse**


---



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

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

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



### /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.

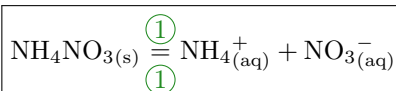
/2 13 Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.

---

**Réponse**


---

Dissolution du nitrate d'ammonium :



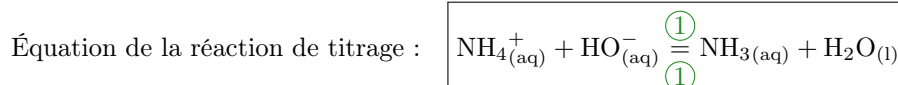
- /2 [14] L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  est-il un acide ou une base selon Brønsted ? Justifier la réponse.

**Réponse**

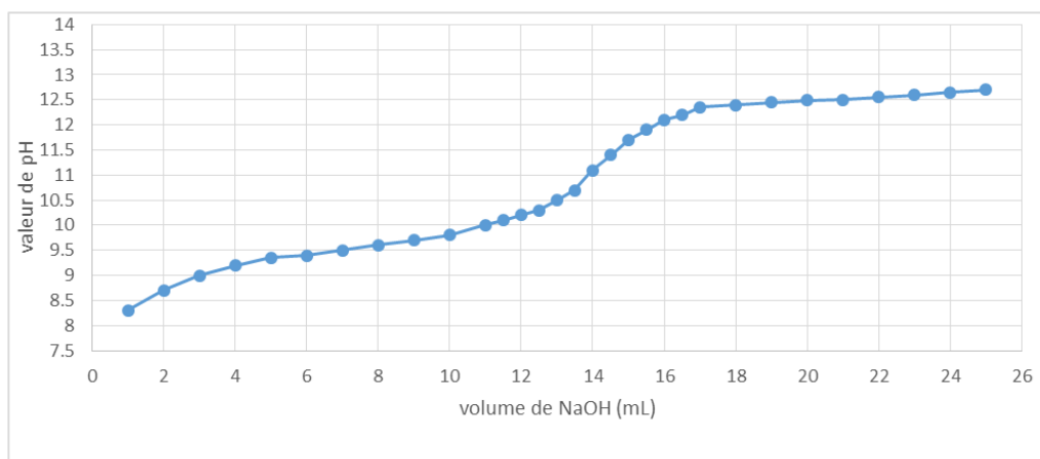
L'ion ammonium est un acide. ① C'est l'acide conjugué de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  : il cède un proton. ①

- /2 [15] Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.

**Réponse**



- /3 [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.



**Réponse**

En utilisant la méthode des tangentes ①, on obtient :

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

- /3 [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.

**Réponse**

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 pH basique.

- /4 [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.

**Réponse**

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 :

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

/7 [19] Calculer la masse d'azote présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

### Réponse

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

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

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

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

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

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.

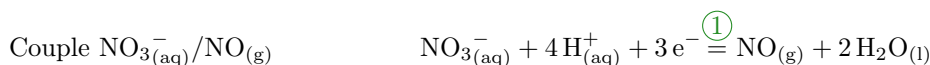
Les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ . La concentration en nitrate dans l'eau s'en déduit.

**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  $10 \text{ mL}$  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  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  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.

/2 [20] Écrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples  $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$  et  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

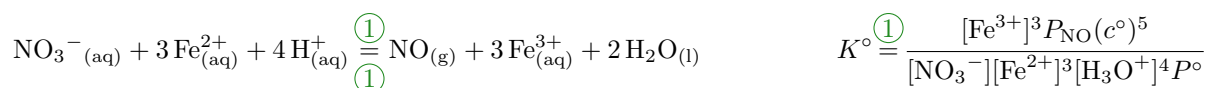
### Réponse



/12 [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 ?

### Réponse

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

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

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

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

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

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

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 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  $n_{\text{NO}_3^-}^{\text{initiale}}$ .

**Réponse**

Quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  restant présente dans l'erlenmeyer :

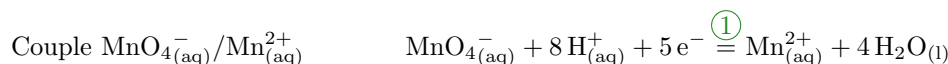
$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restant}} = n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}} - n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{ayant réagi avec NO}_3^-}$$

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

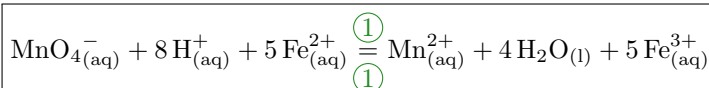


- /3 23 Écrire la réaction du dosage des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  par les ions permanganate.

**Réponse**



Titrage



- /4 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  $2,78 \times 10^{-5}$  mol d'ions  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ .

**Réponse**

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 :

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{titré}} = 5n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}}$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restant}} = 5c_2V$$

Or,

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}} = c_1V_1$$

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

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

ce qui correspond à la valeur fournie par l'énoncé ①.



- /3 25 Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?

**Réponse**

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

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

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



/4 26 Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ? Commenter.

### Réponse

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

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

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

$$V_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{nitrate max}}}{C_m}$$

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

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 ① au volume d'eau consommé par un enfant en une journée.



## /54 P2 Exploitation du diagramme $E - \text{pH}$ du chlore (D'après Centrale TSI 2018)

### 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  $c$ .

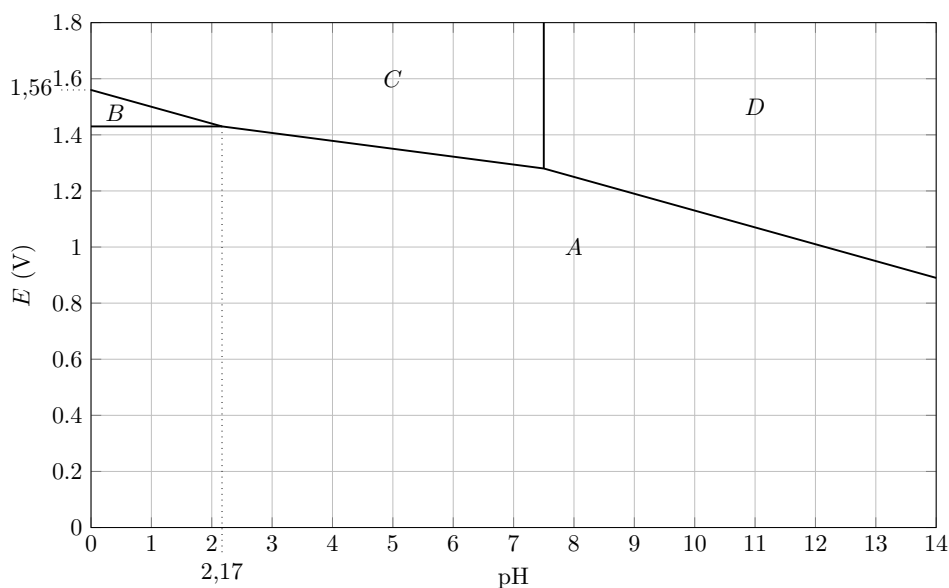


FIGURE 8.3 – Diagramme E-pH du chlore

/7 1 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  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

### Réponse

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 ①	+I	0 ①	-I ①
Domaine ①	C	D	B	A

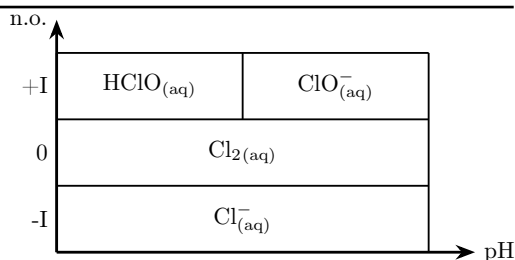
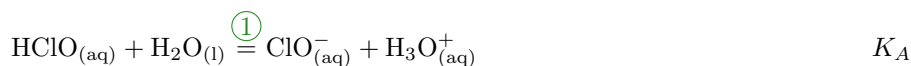


FIGURE 8.4 – Diagramme de situation ①+①

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



/3 [2] Déterminer le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ .

Réponse

Pour des espèces acido-basiques dissoutes, par la relation de HENDERSON on a

$$\text{pH} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{p}K_A + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{p}K_A} \Rightarrow \underline{\text{p}K_A \stackrel{\textcircled{1}}{=} 7,5}$$



/7 [3] Déterminer le potentiel standard du couple  $B/A$ .

Réponse

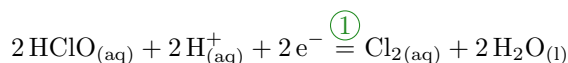
La demi équation rédox du couple  $B/A$  est  $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ , ainsi l'équation de la frontière est donnée par

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

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

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

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

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

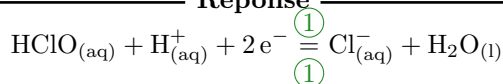
En conclusion,

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



/2 [4] Écrire la demi-équation redox entre les espèces  $A$  et  $C$ .

Réponse



/4 [5] Déterminer la pente de la frontière  $C/A$  et en effectuer la vérification graphique.

Réponse

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] Déterminer le potentiel standard du couple  $C/A$ .

Réponse

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





## II/B Diagramme de l'eau

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  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

/8 7 Déterminer les équations des frontières.

### Réponse

On écrit les demi-équations associées puis les potentiels :

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

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

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

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

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

### Réponse

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



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

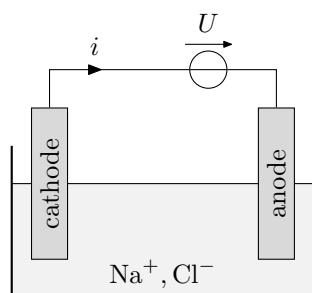


FIGURE 8.5 – L'électrolyseur

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 8.5. 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.

/4 9 Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

### Réponse

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

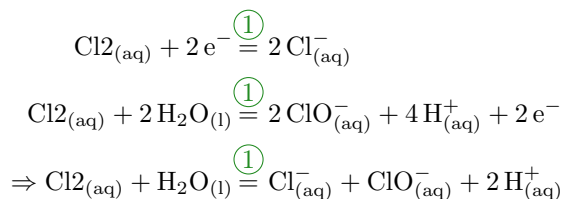
À la cathode, il se produit une **réduction** ①, donc la formation de  $\text{H}_2$  selon la réaction  $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{H}_{2(\text{g})}$



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

- /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 ?

**Réponse**



C'est une **dismutation**.  $\textcircled{1}$



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

- /2 [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 ?

**Réponse**

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



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,  $U = 7,5\text{ V}$ .

- /4 [12] Calculer la valeur de  $i$  correspondant au fonctionnement maximal. On supposera le fonctionnement idéal.

**Réponse**

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,

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



- /3 [13] Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale. Commenter le résultat.

**Réponse**

$$P \stackrel{\textcircled{1}}{=} U I \stackrel{\textcircled{1}}{=} 150\text{ W}, \text{ ce qui n'est pas excessif, sauf s'il faut la faire tourner en continu... } \textcircled{1}$$

