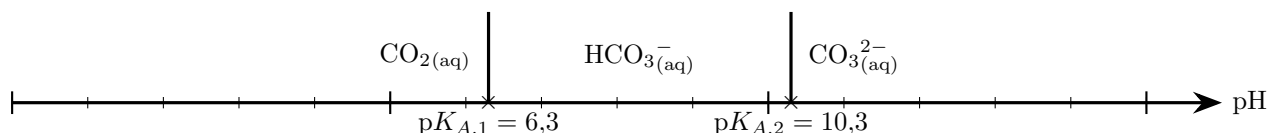


Correction du DS

/43 E1 Dioxyde de carbone en solution aqueuse

I/A Les pluies acides

/2 1



/10 2

Équation		CO ₂ (aq)	+	2H ₂ O(l)	=	HCO ₃ ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)	(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 $K_{a1} \approx \frac{x_{eq}}{c_0 c^o}$ (1) soit $x_{eq} \approx \sqrt{c^o c_0 K_{a1}}$ (1) $\Leftrightarrow x_{eq} = 2,44 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

On vérifie que la valeur de pH obtenue appartient bien au domaine de prédominance de CO₂, (1) d'où la validité d'une réaction faiblement avancée.

De plus, ce pH est très éloigné du domaine de prédominance de CO₃²⁻, donc cette espèce est minoritaire (1). Cette constatation est cohérente avec l'hypothèse de ne considérer que la première acidité du dioxyde de carbone.

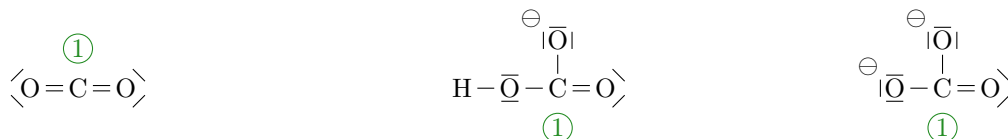
I/B Le dioxyde de carbone au laboratoire

/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

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

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 $\text{pH} = 2$, 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

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

L'équation (2) donne

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

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

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

- ① ◇ Pour $\text{pH} = 8$, 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

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

L'équation (2) donne

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

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

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

- ① ◇ Pour $\text{pH} = 14$, 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

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

L'équation (1) donne

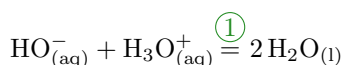
$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times 10^{\text{p}K_{a1} - \text{pH}} \quad \text{soit} \quad \underline{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

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

- /2 6 La solution de soude est composée des ions Na^+ et 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 CO_3^{2-} . Il y a bien sûr de l'eau H_2O . ①

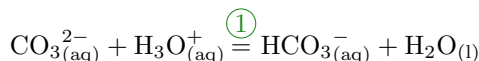
- /10 7 On trace une échelle en $\text{p}K_A$. Initialement, il peut y avoir deux réactions :

$$K_1 = 10^{14}$$



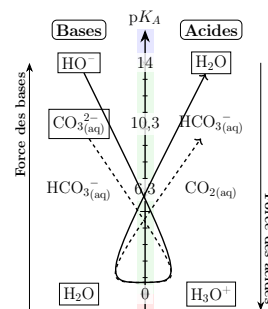
R1

$$K_2 \xrightarrow{\text{①}} 10^{10,3}$$

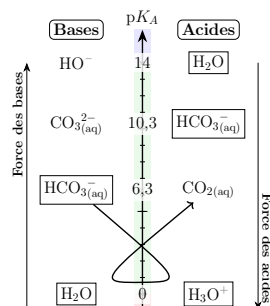


R2

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.

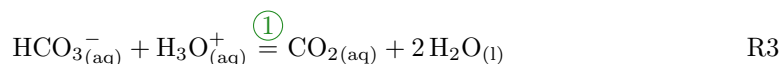


Début du titrage ①



Fin du titrage ②

La deuxième réaction de titrage forme HCO_3^- qui est une base faible. Elle peut donc réagir avec H_3O^+ selon la réaction



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

/6 [8] D'après la réaction de titrage (R3), en notant $[\text{CO}_2]$ la concentration de dioxyde de carbone dissous dans le flacon :

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

On en déduit la quantité dans le volume total

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

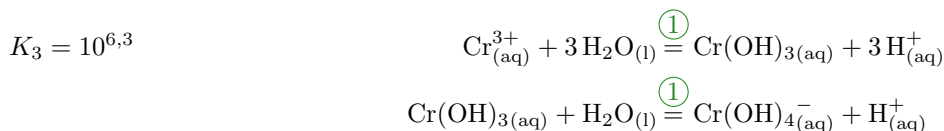
Pour déterminer la concentration en HO^- , on utilise la première équivalence. Les réactions de titrage (R1) et (R2) se faisant simultanément, on dose la quantité de soude et celle de dioxyde de carbone dissous. La relation à l'équivalence s'écrit

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

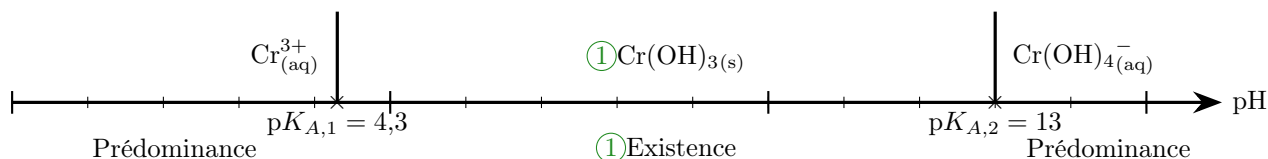
/43 E2 Autour du chrome (D'après Centrale TSI 2007)

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 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 $C_0 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

/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

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

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

II/B Précipitation avec les ions 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		$\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})} = 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$			$\textcircled{1} + \textcircled{1}$
Initial	$x = 0$	excès	0	0	
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	excès	$2s_2V$	s_2V	$\textcircled{1}$

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

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

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

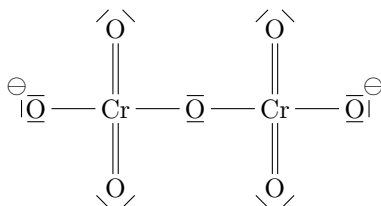
Loi d'action de masse $K_{s_3} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{s_3^2}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow \boxed{s_3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} c^{\circ} \sqrt{K_{s_2}}} \Rightarrow \underline{s_3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Comme $s_2 > s_3$, on en déduit que Ag_2CrO_4 est plus soluble $\textcircled{1}$ que AgCl .

/5 [7] On utilise l'ion chromate comme **indicateur coloré** $\textcircled{1}$ de fin de réaction lors du dosage des ions chlorure par les ions argent (méthode de Mohr) : on introduit **quelques gouttes** $\textcircled{1}$ de chromate de potassium dans le bécher contenant la solution d'ions chlorure à doser ; cette solution est dosée par le **nitrate d'argent** $\textcircled{1}$. Il apparaît **d'abord le précipité blanc** de chlorure d'argent $\textcircled{1}$ $\text{AgCl}_{(s)}$, 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 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ $\textcircled{1}$.

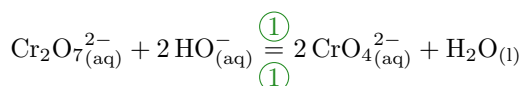
II/C Dosage

/2 [8]



/2 [9] C'est un titrage pH-métrique. Il faut donc une électrode combinée constituée d'une électrode de verre $\textcircled{1}$ et d'une électrode de référence $\textcircled{1}$ 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 $V_{\text{eq}} = 17 \text{ mL}$ $\textcircled{1}$.

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

/5 [12] Demi-équivalence

Loi d'action de masse

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

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

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

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. $\textcircled{1}$

/91 P1 Propriétés de l'azote (D'après banque PT 2008)**/18 I/A Synthèse de l'ammoniac**

/2 1



/4 2

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

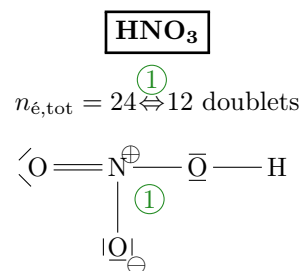
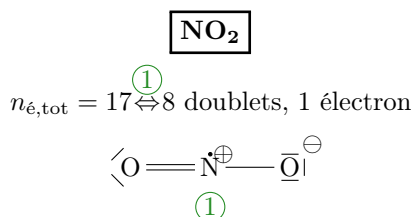
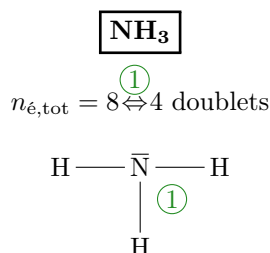
On rappelle que pour le constituant gazeux X_i , l'activité s'écrit $a_i \xrightleftharpoons[1]{1} \frac{p_i}{P^\circ} = \frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^\circ}$ avec p_i la pression partielle de X_i et n_i sa quantité de matière.

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

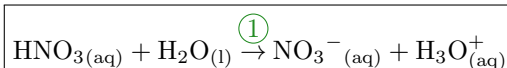
/2 4 D'après l'expression obtenue question ②, une élévation de pression sans modifier la composition du système diminue ① le quotient de réaction. Le système va donc évoluer dans le sens direct ① (formation du produit NH_3) pour retourner à l'équilibre.

/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

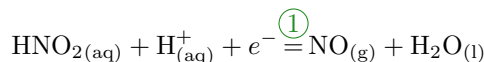
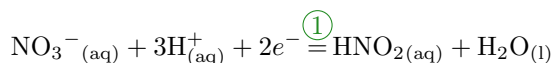
**/19 I/B Diagramme potentiel-pH**

/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



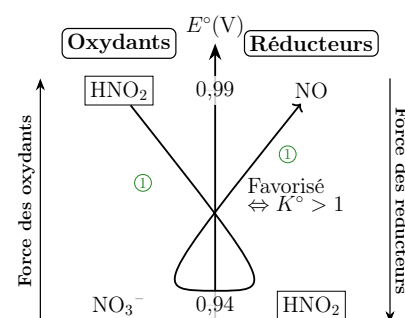
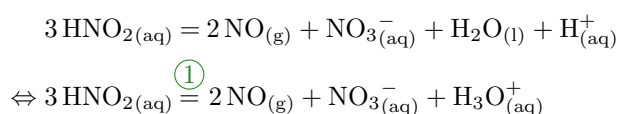
L'espèce HNO_3 n'est donc pas présente en solution aqueuse, elle n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH.

/2 8



/5 9 D'après la règle du gamma, 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 :

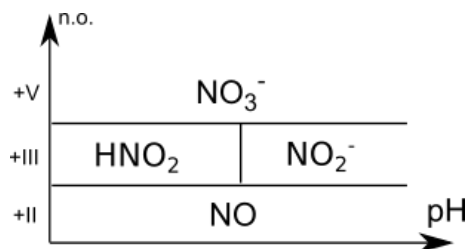


/4 101 ◇ Dans $\text{NO}_{(g)}$: $\boxed{\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{II}}$

① ◇ Dans $\text{HNO}_{2(aq)}$ et $\text{NO}_2^{-}(aq)$: $\boxed{\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{III}}$

① ◇ Dans $\text{NO}_3^{-}(aq)$: $\boxed{\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{V}}$

On en déduit le diagramme de situation ① :



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

◇ (I) : Ion nitrate NO_3^{-} ; ◇ (II) : Monoxyde d'azote NO ; ◇ (III) : Ion nitrite NO_2^{-} .

/4 12

$$\text{NO}_3^{-}(aq) + 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \xrightarrow{\text{①}} \text{NO}_2^{-}(aq) + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

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

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

La frontière est une droite de pente -0,06V par unité de pH.

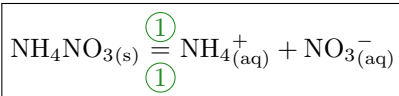
Sur le graphique, on lit les coordonnées d'un point par lequel passe cette droite frontière : ($\text{pH} = 8,0$; $E = 0,34 \text{ V}$).
On calcule alors :

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

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

/2 13

Dissolution du nitrate d'ammonium :

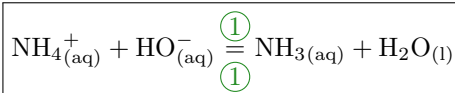


/2 14

L'ion ammonium est un acide. ① C'est l'acide conjugué de l'ammoniac 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 :

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

/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 $\text{NH}_{3(aq)}$ qui est une base faible ①, ce qui explique le pH basique.

/4 18

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

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

$$\Leftrightarrow C_1 V_1 \xrightarrow{\text{①}} c V_E$$

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 :

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

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

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

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

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

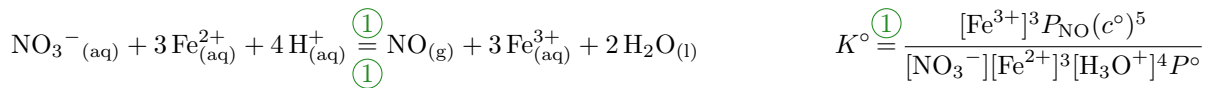
Le résultat obtenu est proche de l'indication du fabricant. ① Les incertitudes de mesure ne sont pas calculées ici, il n'est pas possible de conclure sur la compatibilité entre les deux résultats. ①

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

/2 [20] Couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$ $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

/12 [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

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

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

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

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ \stackrel{\textcircled{1}}{=} 10^{9,5} \frac{3}{0,06} (E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}$$

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

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.

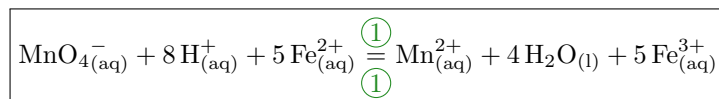
/3 [22] Quantité de matière de Fe^{2+} restant présente dans l'erlenmeyer :

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

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

/3 [23] Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Titrage



/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 :

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ titré}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 5n_{\text{MnO}_4^- \text{ versé}}$$

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

Or,

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} = c_1 V_1$$

$$\Rightarrow n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} = \frac{1}{3} (c_1 V_1 - 5c_2 V)$$

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

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

/3 25

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

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

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

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

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

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

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

/7 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 ①	+I	0 ①	-I ①
Domaine ①	C	D	B	A

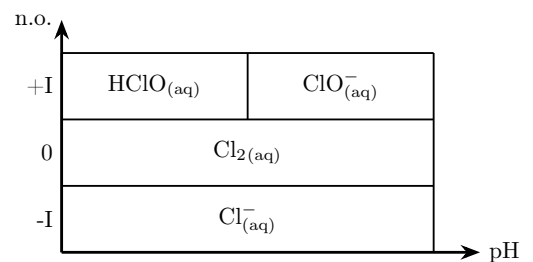
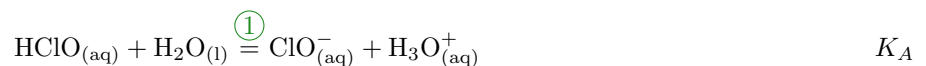


FIGURE 8.1 – Diagramme de situation ①+①

On prouve le caractère acide de HClO par une équation :



/3 2

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

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

/7 3

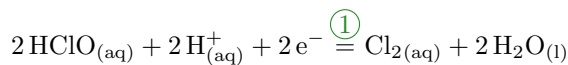
La demi équation rédox du couple B/A est $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, ainsi l'équation de la frontière est donnée par

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

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 :



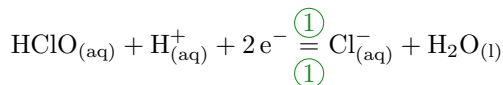
ainsi la pente est de $0,06 \text{ V/pH}$, et ainsi

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

En conclusion,

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

/2 [4]



/4 [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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

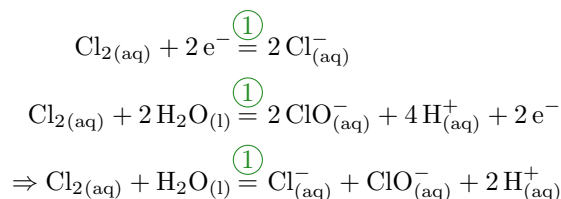
/4 [8] Les lignes de séparation des domaines de l'eau partent à $\text{pH}=0$ à 0 et $1,23 \text{ V}$ respectivement, avec une pente de $-0,06 \text{ V/pH}$ $\textcircled{1}$, elles sont **intégralement en dessous** $\textcircled{1}$ de tous les autres segments du diagramme $E\text{-pH}$. En superposant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