

DEVOIR SURVEILLE NUM 09
REVISIONS DE CHIMIE

(2H00)

Tout moyen de communication est interdit
Les téléphones portables doivent être éteints et rangés dans les sacs.
Les calculatrices sont autorisées.

Le devoir est composé de cinq exercices indépendants.

EXERCICE 1 : Quelques techniques de dépollution.

EXERCICE 2 : Etude de la solubilité de l'oxyde de nickel $\text{NiO}_{(s)}$.

EXERCICE 3 : Étude d'une batterie de voiture électrique.

EXERCICE 4 : Composition chimique du gong.

EXERCICE 5 : Titrage des ions nitrates dans un engrais.

A l'intérieur des problèmes, certaines questions sont indépendantes.

L'étudiant est invité à prendre connaissance de la totalité du sujet avant de commencer sa composition.

L'ordre dans lequel seront abordées les différentes questions est laissé au choix de l'étudiant, mais le numéro complet de la question devra être mentionné sur la copie et le correcteur appréciera qu'une partie soit traitée dans sa continuité.

*Une attention particulière sera portée à la **qualité de la rédaction** (vocabulaire, orthographe...) et **à la présentation de la copie** (numérotation des questions, encadrement des expressions littérales et soulignement des applications numériques...).*

*Et il est indispensable de **numéroter vos copies**.*

Les résultats numériques doivent être accompagnés d'une unité et présentés avec le bon nombre de chiffres significatifs.

Une minoration pouvant aller jusqu'à 2 points pourra être appliquée en cas de travail négligé.

Programme de révision de ce devoir :

Toute la chimie de SUP MPSI, vue depuis le début de l'année.

EXERCICE 1 : Quelques techniques de dépollution :

(≈4pts)

Les deux parties sont totalement indépendantes.

Les données nécessaires à tout cet exercice sont regroupées en fin d'énoncé.

I - Polluant provenant des polluants industriels gazeux : acidification des lacs et chaulage :

Les polluants gazeux industriels se combinent à l'humidité de l'air, se transforment en acides forts sulfurique et nitrique, et retombent sous forme de précipitations. Ces pluies acides abaissent progressivement la valeur du pH de l'eau des lacs qui sont dits acides quand cette valeur devient inférieure à 6, entraînant alors une modification de la flore et la faune aquatique.

Document 1 : le chaulage :

Le chaulage consiste à déverser un produit qui neutralise l'acidité des eaux de surface. Ce produit est généralement de la calcite, moulue et complètement pré-dissoute dans l'eau (Ca^{2+} , CO_3^{2-}). Un chaulage à la calcite permet d'augmenter graduellement le pH des eaux à un niveau adéquat pour les organismes aquatiques proche de la neutralité.

Sources : <http://www.mddelcc.gouv/> ; <http://www.obvcapitale.org/> ; <http://espace.inrs.ca/>

Un lac au Canada, de longueur $L = 300$ m, de largeur $l = 200$ m, de profondeur $h = 50$ m, présente un pH initial $pH_i = 4,5$. Au bout de quinze ans de chaulage, une masse m de calcite égale à 5,7 tonnes a été déversée dans ce lac. On supposera que le seul acide présent dans l'eau de pluie est l'ion oxonium H_3O^+ , que le lac est parallélépipédique et que son volume V reste constant.

On ne tiendra pas compte de l'équilibre des espèces carbonatées avec le dioxyde de carbone de l'air, ni de l'influence de la faune et de la flore lacustre sur les concentrations de ces espèces carbonatées.

On notera $pK_{a1} = 6,4$ le pK_a du couple $CO_2, H_2O_{(aq)}/HCO_3^-(aq)$ et $pK_{a2} = 10,4$ le pK_a du couple $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$.

Q1. Exprimer et calculer la concentration initiale en ions oxonium $C_0 = [H_3O^+]_i$ initialement présents dans le lac, ainsi que la concentration initiale en ions carbonate $C_1 = [CO_3^{2-}]_i$ introduits dans le lac par le chaulage.

Q2. Tracer le diagramme de prédominance des espèces $CO_2, H_2O_{(aq)}, HCO_3^-(aq)$ et $CO_3^{2-}(aq)$. En déduire quelle est l'espèce minoritaire dans l'état final si le chaulage permet d'atteindre un pH proche de la neutralité.

On cherche à calculer le pH final du lac, noté pH_f , en utilisant la méthode de la réaction prépondérante : si plusieurs transformations sont possibles, on considère d'abord la réaction ayant la plus grande constante d'équilibre K .

Q3. Ecrire la 1^{ère} réaction prépondérante qui a lieu dans le lac lors de l'ajout de la calcite et l'exploiter. Doit-on tenir compte d'une deuxième réaction ? En déduire pH_f du lac.

Q4. Conclure si le chaulage semble avoir permis le rétablissement complet de la faune et la flore aquatique dans ce lac.

II - Polluant provenant de l'industrie textile : cinétique de dégradation d'un colorant rejeté dans l'environnement :

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les industries alimentaires, cosmétiques et cliniques, et tout particulièrement dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. En effet, chaque année, plus de 800 000 tonnes de colorants synthétiques sont produites dans le monde ; on estime qu'environ 10 % de ces colorants sont rejetés dans l'environnement. La plupart de ces composés sont des dérivés aromatiques difficilement biodégradables, toxiques et mutagènes.

Comme les méthodes existantes de purification des eaux industrielles sont extrêmement coûteuses, des techniques alternatives de dépollution sont étudiées parmi lesquelles ces deux méthodes photochimiques :

- La photolyse directe : absorption de la lumière ultraviolette par le polluant.
- La photo-oxydation : utilisation d'un rayonnement UV associé à un oxydant, l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui présente les avantages d'être bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau, et produisant des sous-produits non toxiques.

Ces 2 méthodes permettent de détruire le polluant et de former des photo-produits qui sont ensuite transformés en dioxyde de carbone dissous, en eau et en ions nitrate : on parle de minéralisation totale.

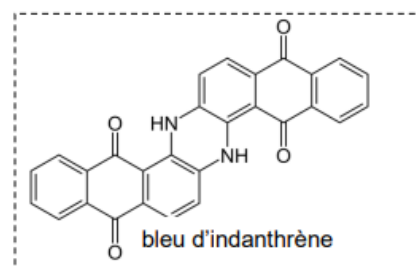
Nous étudions à présent la cinétique de la photo-oxydation d'un colorant anthraquinonique, le bleu d'indanthrène, noté *bleu*.

L'équation de réaction simplifiée s'écrit : $\text{bleu} + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} \text{produits}$.

Les expériences ont été conduites en solution aqueuse à pH constant de valeur 3,0 avec un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au bleu d'indanthrène, à une température ambiante constante de 25 °C.

Les valeurs de la concentration en quantité de matière en colorant, notée $[bleu]$, au cours du temps t sont présentées dans le tableau suivant :

$t(\text{min})$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	14,0	16,0	18,0
$[bleu]$ ($10^{-2}\text{mmol.L}^{-1}$)	2,50	1,59	1,00	0,64	0,41	0,26	0,10	0,07	0,04

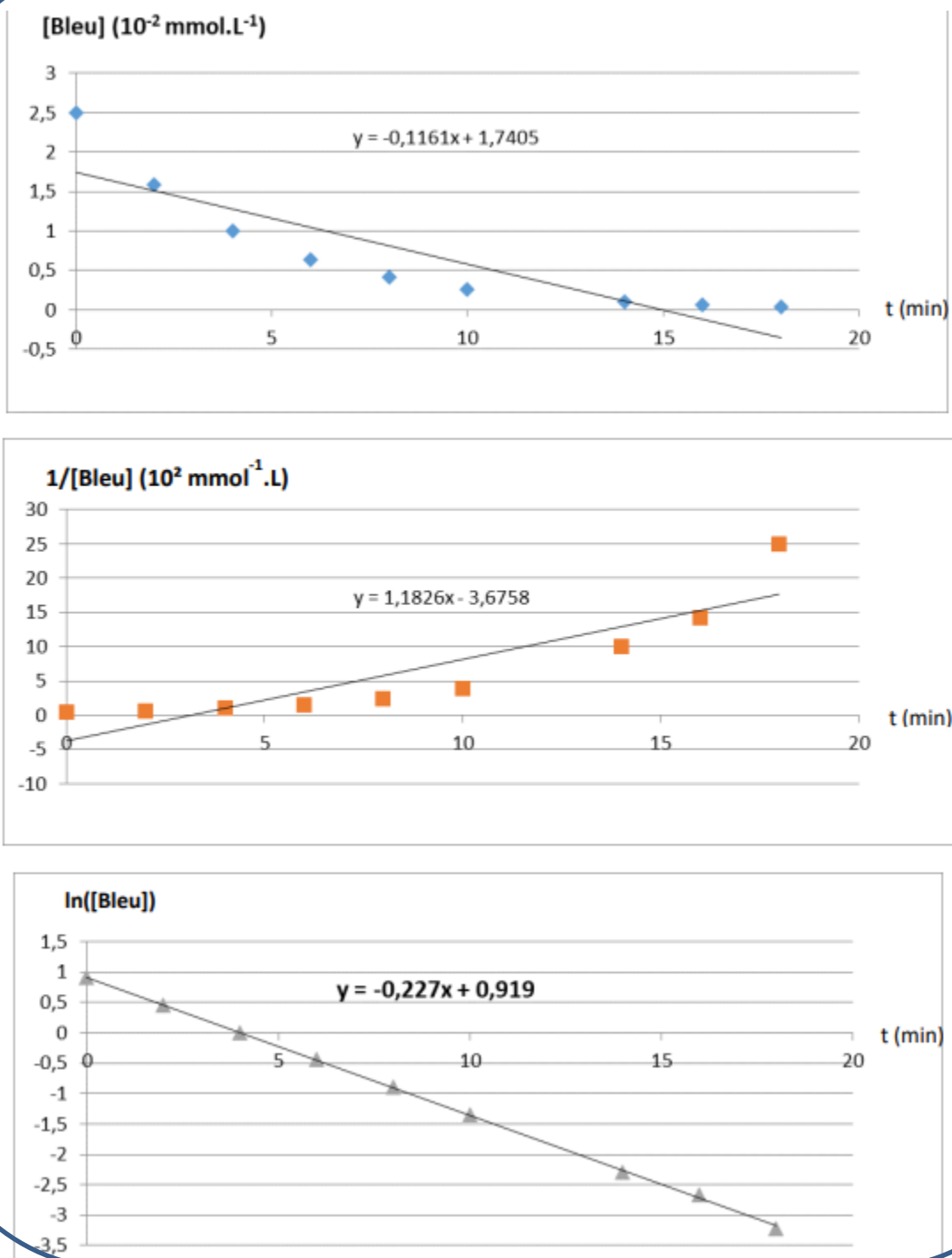


Q5. Ecrire la loi de vitesse, puis justifier que les conditions expérimentales permettent une simplification de cette loi sous la forme $v = k_{app}(T)[bleu]^\alpha$ avec α l'ordre partiel en bleu d'indanthrène (ou *bleu*). Comment s'appelle $k_{app}(T)$? Quelle est son expression ?

Afin de déterminer les caractéristiques cinétiques de cette réaction, on exploite les tracés suivants : $[bleu] = f(t)$; $\frac{1}{[bleu]} = f(t)$ et $\ln([bleu]) = f(t)$.

Les courbes et les régressions linéaires obtenues sont données dans le document 2 ci-dessous.

Document 2 :



Q6. En expliquant votre démarche, déterminer les caractéristiques cinétiques de cette réaction, c'est-à-dire l'ordre partiel α par rapport au *bleu* et $k_{app}(T)$.

Q7. En déduire l'expression et la valeur numérique du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
Discuter la cohérence de la valeur de $t_{1/2}$ en exploitant le tableau de valeurs fournies.

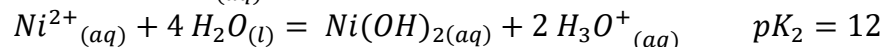
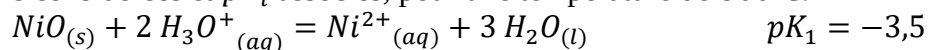
Données : Masses molaires atomiques (en g.mol $^{-1}$) :

Ca	C	O
40	12	16

EXERCICE 2 : Etude de la solubilité de l'oxyde de nickel $\text{NiO}_{(s)}$: (≈2pts)

On étudie l'oxyde de nickel $\text{NiO}_{(s)}$. Il est utilisé sous forme de poudres à base de nickel, comme catalyseurs, pigments pour le verre, les céramiques ou encore dans la fabrication d'aciers inoxydables et d'alliages spéciaux.

Données : Réactions considérées et pK_i associés, pour une température de 300°C .



Dans un premier temps, on ne considère que les deux espèces $\text{NiO}_{(s)}$ et $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$.

Q1. Etablir le diagramme de prédominance ou d'existence en fonction du pH relatif à ces deux espèces $\text{NiO}_{(s)}$ et $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ à une température de 300°C . Une justification totale des calculs est attendue.

On prendra une concentration de frontière $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On considère maintenant les deux espèces $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$.

Q2. Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif cette fois-ci aux deux espèces $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$ à la température de 300°C .

On considère enfin les trois espèces $\text{NiO}_{(s)}$, $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$.

On note s la solubilité de l'oxyde de nickel définie par $s = [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]$.

Q3. Retrouver par le calcul les équations de droite du diagramme simplifié de la figure 1 fournie ci-dessous représentant $\log(s)$ en fonction du pH pour un pH compris entre 3 et 11.

Q4. Exprimer $\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]}{[\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]}$ en fonction de K_2 et $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis compléter, sur votre copie, les quatre lignes incomplètes du programme Python (cf document 1 ci-après) permettant d'obtenir le tracé du diagramme de distribution donnant en pourcentages $\frac{[\text{Ni}^{2+}_{(aq)}]}{[\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]}$ et $\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]}{[\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}]}$ en fonction du pH à la température de 300°C .

Le tracé obtenu est similaire à celui de la figure 2 réalisé dans les mêmes conditions d'étude.

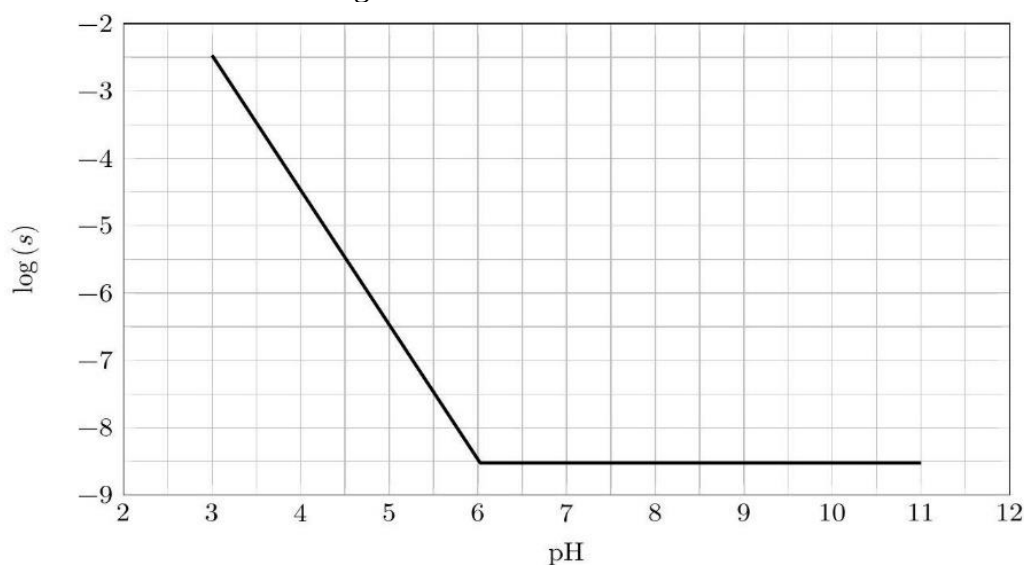


Figure 1 - Diagramme de solubilité de l'espèce $\text{NiO}_{(s)}$ en fonction du pH à 300°C .

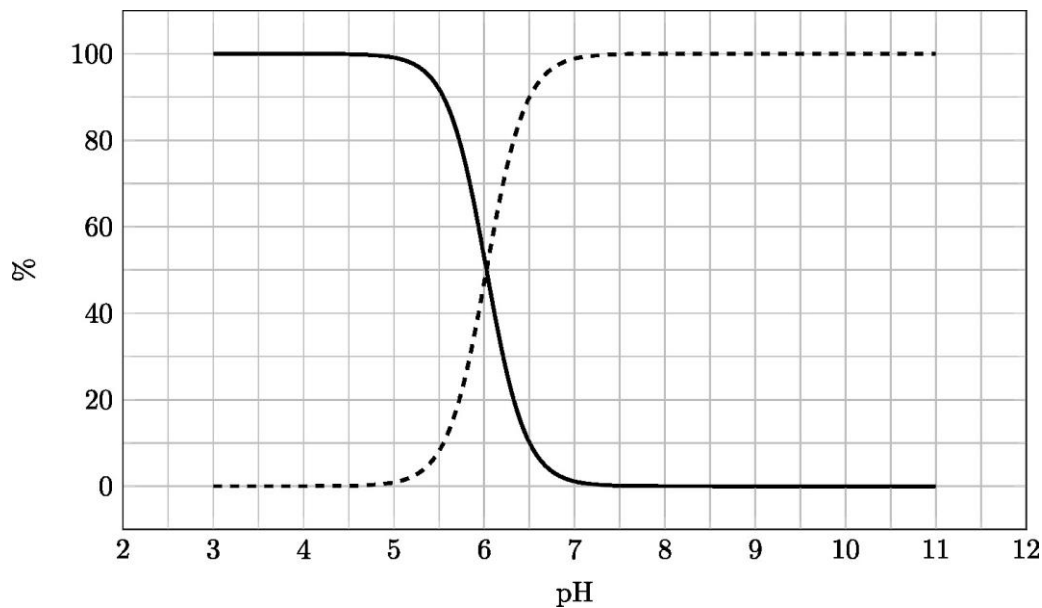


Figure 2 - Diagramme de distribution à 300 °C.

Document 1 - Code Python

```

1  import numpy as np
2  import matplotlib.pyplot as plt
3  N = 1000 # Nombre de points
4  pHmin = 3 # pH de départ pour la représentation
5  pHmax = 11 # pH de fin pour la représentation
6  pas = (pHmax-pHmin)/(N-1) # Pas entre deux valeurs successives du pH
7
8  pH = np.zeros(N) # Tableau de N valeurs nulles
9  y1 = np.zeros(N)
10 y2 = np.zeros(N)
11
12 for i in range(N):
13     pH[i] = pHmin+i*pas # Valeur du pH pour le point d'indice i
14     h = 10**(-pH[i]) # Valeur de h=[H3O+]/c°
15     # Part y1 = [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
16     y1[i] = .....
17     # Part y2 = [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
18     y2[i] = .....
19
20 # Réalisation du tracé en fonction du pH
21 # avec une ordonnée en pourcentage (valeurs comprises entre 0 et 100)
22 plt.figure()
23 plt.plot( ..... ) # Courbe relative à [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
24 plt.plot( ....., linestyle='--') # Courbe relative à [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
25 plt.xlabel('pH')
26 plt.ylabel('%')
27 plt.grid() # Affichage de la grille
28 plt.show()

```

EXERCICE 3 : Étude d'une batterie de voiture électrique :

(≈23 pts)

Les voitures électriques deviennent de nouveaux moyens de transport, en représentant une alternative à l'utilisation des énergies fossiles. On se propose d'étudier une batterie de type lithium ion.

On s'intéresse plus particulièrement à l'étude d'une cellule électrochimique d'une batterie de type lithium ion :

La batterie de la Tesla model 3 est formée de 196 modules placés en série, chaque module comportant 46 cellules électrochimiques placées en parallèle (cf figure 1).

Description d'une cellule :

La cathode est composée de graphite dans lequel s'insèrent des atomes de lithium.

L'anode de type lithium ion équipe la plupart des batteries des voitures électriques. Elle est composée d'un oxyde lithié d'un métal de transition.

Une anode lithium ion NMC contient un oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt.

Les trois chiffres qui suivent l'abréviation NMC indiquent le pourcentage des éléments utilisés.

Les NMC 811 sont les plus récentes : elles ont une forte concentration en nickel et une très faible teneur en manganèse et en cobalt.

- NMC 811 (Nickel 80 % – Manganèse 10 % – Cobalt 10 %)
- NMC 622 (Nickel 60 % – Manganèse 20 % – Cobalt 20 %)

Le cobalt est un élément coûteux, difficile à obtenir et associé à d'importants problèmes éthiques d'extraction, raisons pour lesquelles de plus en plus de fabricants tentent aujourd'hui de s'en passer ou d'en limiter l'utilisation autant que possible.

Le séparateur est une barrière physique entre l'anode et la cathode. Il s'agit d'un film plastique fin microperforé.

L'anode et la cathode baignent dans l'électrolyte, un gel, qui facilite le transport des ions lithium d'une électrode à l'autre.

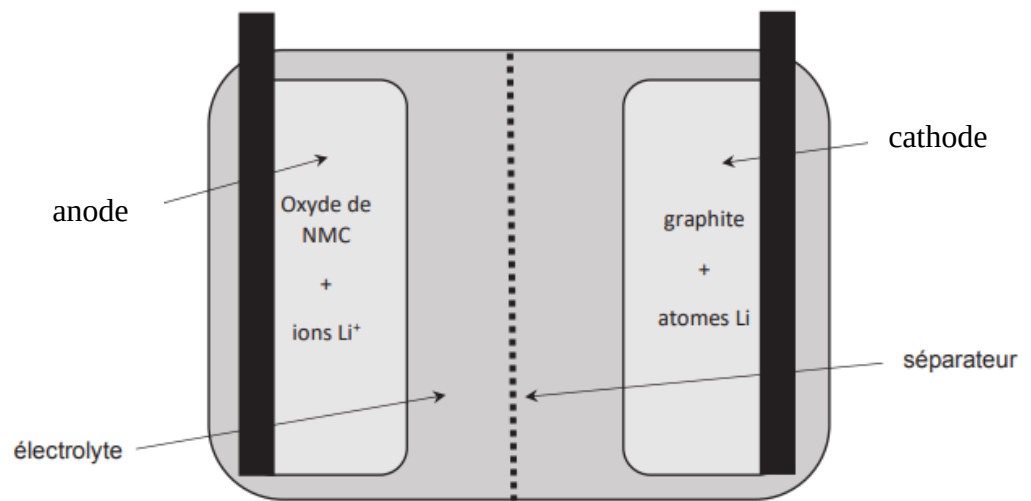


Figure 2 : Schéma d'une cellule Li ion

Étude structurale :

Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$.

Q1. Où se situe-t-il dans la classification périodique des éléments chimiques ? On indiquera la ligne et la colonne auxquelles appartient le lithium. Quel est son schéma de Lewis ? A quelle famille appartient-il ? L'ion lithium le plus stable est Li^+ ; justifier.

Étude redox :

Lors de la décharge de la batterie, la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode carbonée est la réduction des ions lithium, s'accompagnant de l'insertion d'un atome de lithium dans la structure graphite de formule C_6 .

Q2. Écrire la demi-équation rédox de réduction des ions lithium en atomes lithium, puis l'équation traduisant l'insertion de l'atome de lithium dans la structure graphite à 6 atomes de carbone pour donner LiC_6 . En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à cette électrode.

Nous considérons que le seul métal de transition présent dans une batterie lithium ion NMC 811 est le nickel, l'électrode est donc seulement constituée de l'oxyde de nickel lithié $LiNiO_2$.

À cette électrode, des ions lithium se désinsèrent d'un cristal d'oxyde de nickel lithié, formant ainsi le cristal d'oxyde de nickel NiO_2 .

Q3. Dans l'oxyde de nickel lithié, le lithium a le même nombre d'oxydation que l'ion le plus stable qu'il forme. Quel est le degré d'oxydation (ou nombre d'oxydation) de l'élément nickel dans le composé $LiNiO_2$? Quel est le degré d'oxydation de l'élément nickel dans le composé NiO_2 ? En déduire la demi-équation rédox ayant lieu à l'électrode $LiNiO_2$.

Q4. Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie.

Q5. On donne la constante de Faraday $F = 96\,500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la masse molaire de l'oxyde de nickel lithié $M = 98\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La capacité électrique Q est la charge électrique maximale pouvant être délivrée par gramme de $LiNiO_2$. Déterminer la capacité électrique en $A\cdot h\cdot g^{-1}$ de $LiNiO_2$.

Q6. La force électromotrice standard d'une cellule est égale à 3,7 V. Sachant que la batterie de la Tesla model 3 est formée de 196 modules placés en série, chaque module comportant 46 cellules électrochimiques placées en parallèle, quelle est la tension délivrée par la batterie ?

EXERCICE 4 : Composition chimique du gong :

(~4pts)

Le gong de Fort Boyard permet de matérialiser le temps de l'aventure. Le gong désigne une variété d'instruments de musique de percussion en métal, originaires de l'Asie du Sud-Est. Sa sonorité est, entre autres, liée au matériau utilisé pour sa fabrication : le bronze, alliage de cuivre Cu et d'étain Sn .

Cette sonorité dépend du pourcentage d'étain constituant le bronze.

On propose un protocole expérimental permettant de mesurer le pourcentage massique d'étain du bronze constituant le gong.

On plonge un échantillon du gong de masse $m = 300\text{ g}$ dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_{(aq)}^+$, $Cl_{(aq)}^-$), de volume $V = 0,5\text{ L}$ et de concentration molaire $C = 0,1\text{ mol L}^{-1}$. Un gaz se dégage ; son volume est mesuré grâce à un tube à dégagement introduit dans une éprouvette graduée remplie d'eau.

La figure 2 représente le diagramme E-pH de l'étain, tracé à $20\text{ }^\circ\text{C}$ pour une concentration totale en espèces dissoutes $c_T = 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il fait intervenir les espèces $Sn_{(s)}$, $Sn_{(aq)}^{2+}$, $Sn_{(aq)}^{4+}$, $SnO_{2(s)}$, $SnO_3^{2-}_{(aq)}$ et $HSnO_2^{-}_{(aq)}$.



Figure 1 : Le gong

I – Analyse du diagramme potentiel-pH :

Q1. En justifiant votre réponse, attribuer à chaque espèce, son domaine d'existence ou de prédominance indiqué en chiffres romains dans le diagramme $E - pH$ fourni figure 2 ci-contre.

Q2. En utilisant le diagramme et la valeur de c_T , estimer la valeur du potentiel standard du couple $Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}$. Comparer à la valeur donnée en fin de sujet.

Q3. Déterminer la pente de la frontière entre les espèces III et II.

II – Exploitation du diagramme potentiel-pH :

On superpose au diagramme $E - pH$ de l'étain celui de l'eau, en traits pointillés (voir figure 2 ci-contre), tracé à 25 °C pour une pression totale en espèces gazeuses $P_T = 1$ bar.

Q4. Que peut-on dire des domaines de stabilité de $Sn_{(s)}$ et de $H_2O_{(l)}$? En déduire l'équation de la réaction qui va se produire si on introduit un morceau d'étain $Sn_{(s)}$ dans une solution aqueuse très acide et identifier le gaz qui s'en échappe.

Par un raisonnement équivalent, on admet que l'introduction d'un morceau de cuivre $Cu_{(s)}$ dans une solution aqueuse très acide ne provoque aucune transformation chimique : le cuivre solide est stable dans l'eau en milieu acide.

Q5. Exprimer le volume molaire V_m d'un gaz supposé parfait en fonction de sa température T et de sa pression P . Calculer numériquement V_m à $T = 293$ K et $P = 1,013$ bar.

Q6. En appliquant le protocole proposé, on mesure en fin d'expérience un volume de gaz dégagé $V_f = 153$ mL. En détaillant votre raisonnement, déterminer la masse d'étain m_{Sn} dans l'échantillon de bronze étudié, puis son pourcentage massique d'étain w_{Sn} .

Données :

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Propriétés atomiques :

Elément	Sn	Cu
Masse molaire (g.mol^{-1})	118,7	63,5

Potentieux standard :

	$Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$
$E^\circ(\text{V})$	-0,137	1,23	0

Numéro atomique de l'azote : $Z = 7$.

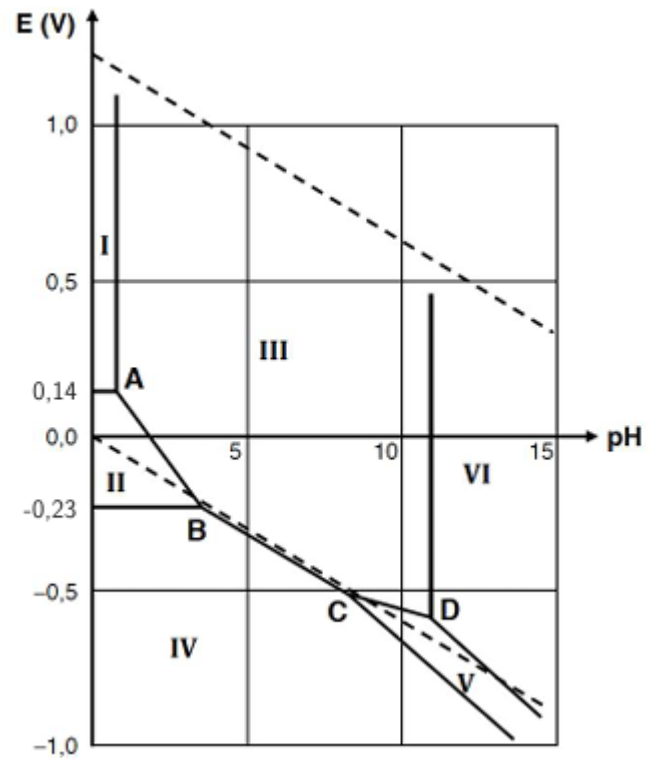


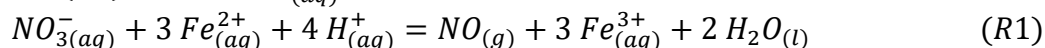
Figure 2 : Diagramme $E - pH$ de l'étain

EXERCICE 5 : Titrage des ions nitrates dans un engrais :

(≈30pts)

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK , où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate NO_3^- , qu'on cherche à titrer.

Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400 \text{ mg}$ d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr contenant des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ à la concentration $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R1). Les ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ sont introduits en excès.



Les ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium $(2 K^+, Cr_2O_7^{2-})_{(aq)}$ de concentration $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

- Q1.** Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate NO_3^- (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène). La règle de l'octet est satisfaite pour tous les atomes.
- Q2.** Déterminer, à 298 K , l'expression littérale de la constante d'équilibre de la réaction (R1) en fonction de E°_1 et E°_2 . La calculer et commenter la valeur obtenue.
- Q3.** Etablir l'équation de la réaction (R2) support du titrage des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ restants.
- Q4.** En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R1) en fonction de c_2 et V_2 , puis calculer n_1 .
- Q5.** Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction de n_1 , c_1 et V_1 , puis réaliser l'application numérique.
- Q6.** En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais utilisé.

Données : la masse, puis

Potentiels standard d'oxydo-réduction à $pH = 0$ et à 298 K :

	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_{3(aq)}^-/NO_{(g)}$
$E^\circ (V)$	$E^\circ_1 = 0,77$	$E^\circ_2 = 0,97$

Masse molaire de l'ion nitrate : $M_{NO_3^-} = 62 \text{ g.mol}^{-1}$.

EXERCICE 1 : Quelques techniques de dépollution :

(~4pts)

(D'après ATS BIO 2024)

I - Polluant provenant des polluants industriels gazeux : acidification des lacs et chaulage

15 Q1. On sait que $pH_i = -\log([H_3O^+]_i)$ ou $C_0 = [H_3O^+]_i = 10^{-pH_i}$.
AN : $C_0 = [H_3O^+]_i \approx 10^{-4,5}$; Soit : $C_0 = [H_3O^+]_i \approx 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

D'autre part, $C_1 = [CO_3^{2-}]_i = \frac{n}{V} = \frac{m(\text{calcite})}{M(\text{calcite}) L l h}$

avec $M(\text{calcite}) = M(CaCO_3) = 3M(Ca) + M(C) + 3M(O)$

AN : $M(\text{calcite}) = 40 + 12 + 3 \times 16$; On obtient : $M(\text{calcite}) = 100 \text{ g.mol}^{-1}$.

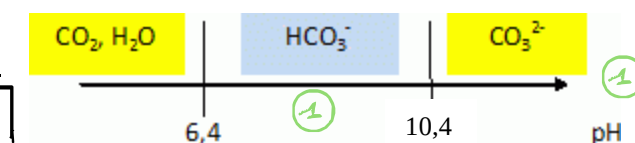
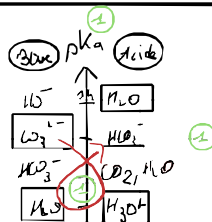
Et $C_1 = [CO_3^{2-}]_i = \frac{5,7 \cdot 10^6}{100 \times 300 \times 200 \times 50}$; On obtient : $C_1 = [CO_3^{2-}]_i = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^3 = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

13 Q2. DP ci-contre.

Si le $pH \approx 7$, l'espèce minoritaire est l'ion carbonate CO_3^{2-} .

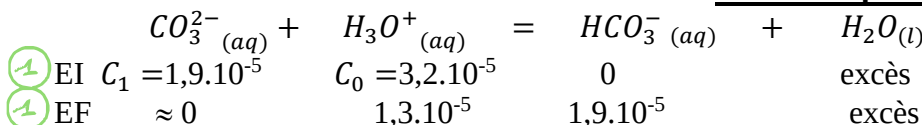
12 Q3. Calcul du pH final du lac :

Recherche de la réaction prépondérante :

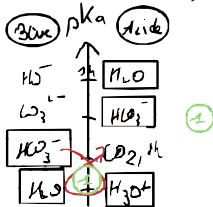


D'où la RP : $CO_3^{2-} (aq) + H_3O^+ (aq) \rightleftharpoons HCO_3^- (aq) + H_2O (l)$ Avec $K = \frac{1}{K_{a2}} = 10^{10,4} \gg 1$.

Bilan en mol.L^{-1} :



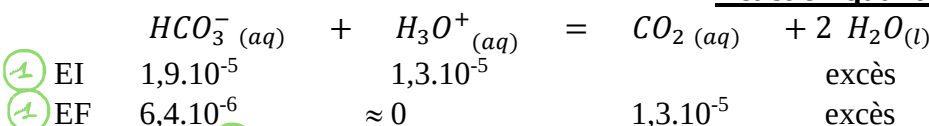
Nouveau bilan des espèces en solution :



Nouvelle RP : $HCO_3^- (aq) + H_3O^+ (aq) \rightleftharpoons CO_2 (aq) + 2 H_2O (l)$

$K' = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{6,4} \gg 1$.

Bilan en mol.L^{-1} :



pH d'un mélange d'Henderson :

$$pH_f = pK_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]_f}{[CO_2]_f}$$

AN : $pH_f = 6,4 + \log \left(\frac{6,4 \cdot 10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-5}} \right) = 6,1$. On obtient : $pH_f \approx 6,1$.

12 Q4. Le pH est légèrement supérieur à 6 donc le lac n'est plus considéré comme acide, il y a donc rétablissement de la flore et de la faune aquatique.

II - Polluant provenant de l'industrie textile : cinétique de dégradation d'un colorant rejeté dans l'environnement :

15 Q5. Sans approximation la loi de vitesse peut se mettre sous la forme : $v = k(T)[H_2O_2]^\beta [Bleu]^\alpha$. (1)

Or, on nous précise que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est en excès. (1)

Alors on peut simplifier la loi de vitesse par dégénérescence de l'ordre sous la forme : $v = k_{app}(T)[bleu]^\alpha$ (1)

Avec la constante de vitesse apparente $k_{app}(T) = k(T)[H_2O_2]_0^\beta$. (1)

19 Q6. On remarque que le 3^{ème} graphe du document 2 montre des points alignés, donc que $\ln[Bleu] = f(t)$ est une droite, ainsi on suppose que $\alpha = 1$ (cinétique d'ordre 1). (1)

Alors : $v = \frac{d[Bleu]}{dt} = k_{app}[Bleu]$ (1)

On reconnaît une équation différentielle d'ordre 1 : $\frac{d[Bleu]}{dt} + k_{app}[Bleu] = 0$ (1)

La solution est de la forme : $[Bleu](t) = A e^{-k_{app} t} [Bleu]_0 e^{-k_{app} t}$ grâce aux CI. (1)

Ou encore $\ln[Bleu] = \ln[Bleu]_0 - k_{app} t$ Ce qui valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 (1)

On a alors $k_{app}(T) = -\text{pente}$; Soit : $k_{app}(T) = 0,227 \text{ min}^{-1}$. (1)

15 Q7. Par définition, $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié de réactif Bleu a été consommé.

Alors on a, à $t_{1/2}$: $[Bleu]_{1/2} = \frac{[Bleu]_0}{2}$; Soit : $\ln\left(\frac{[Bleu]_0}{2}\right) = \ln([Bleu]_0) - k_{app} t_{1/2}$; (1)

Soit $-\ln 2 = -k_{app} t_{1/2}$. Enfin : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$. AN : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,227}$. On obtient : $t_{1/2} \approx 3,05 \text{ min}$. (1)

🌈 D'après la tableau de valeurs, $[Bleu]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$.

A $t_{1/2}$, on a donc $[Bleu]_{1/2} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$ (la moitié de la concentration initiale en Bleu)

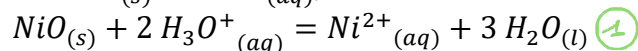
On lit bien un temps environ égal à environ 3 min, valeur cohérente avec celle calculée précédemment. (1)

EXERCICE 2 : Etude de l'oxyde de nickel $NiO_{(s)}$:

(≈ 32 pts)

(D'après CCS PSI 2024)

Q1. On s'intéresse aux deux espèces $NiO_{(s)}$ et $Ni^{2+}_{(aq)}$, donc à la 1^{ère} réaction fournie :



Alors $K_1 = \frac{[Ni^{2+}]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}^2}$, car $a(solvant) = a(solide) = 1$

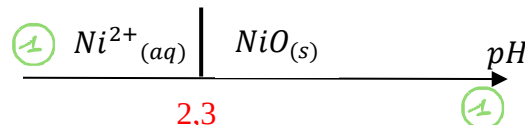
A la frontière $[Ni^{2+}]_{front} = C$, puisque l'autre espèce est solide.

D'où : $[H_3O^+]^2_{lim1} = \frac{C}{K_1}$; D'où : $[H_3O^+]_{lim1} = \sqrt{\frac{C}{K_1}}$ et $pH_{lim1} = \frac{1}{2}(-\log(C) - pK_1)$

AN : $pH_{lim1} = \frac{1}{2}(-\log(10^{-1}) + 3,5) = 0,5 \times (1 + 3,5)$; On obtient : $pH_{lim1} \approx 2,3$

De plus, d'après l'équation fournie $Ni^{2+}_{(aq)}$ est la forme acide et $NiO_{(s)}$ la forme basique.

D'où le diagramme :



Q2. On s'intéresse maintenant aux espèces $Ni^{2+}_{(aq)}$ et $Ni(OH)_{2(aq)}$.

Donc à la 2^{ème} réaction fournie : $Ni^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)} = Ni(OH)_{2(aq)} + 2 H_3O^+_{(aq)}$

Alors $K_2 = \frac{[Ni(OH)_2]_{eq} [H_3O^+]_{eq}^2}{[Ni^{2+}]_{eq}}$

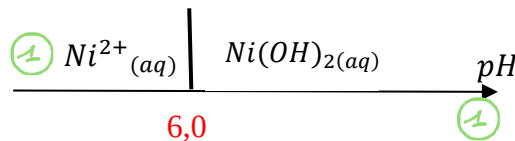
Or à la limite, $[Ni(OH)_2]_{front} = [Ni^{2+}]_{front}$; Soit : $K_2 = [H_3O^+]^2_{lim2}$

D'où : $[H_3O^+]_{lim2} = \sqrt{K_2}$ et $pH_{lim2} = \frac{1}{2} pK_2$

AN : $pH_{lim2} = \frac{1}{2}(12)$; On obtient : $pH_{lim2} = 6,0$

De plus, d'après l'équation fournie $Ni^{2+}_{(aq)}$ est la forme acide et $Ni(OH)_{2(aq)}$ la forme basique.

D'où le diagramme :



Q3. Pour un pH entre 3 et 11 : On nous donne $s = [Ni^{2+}_{(aq)}] + [Ni(OH)_{2(aq)}]$.

Si $pH < 6$: $Ni^{2+}_{(aq)}$ est prépondérant :

Alors $s \approx [Ni^{2+}_{(aq)}]$; Or d'après Q1, $K_1 = \frac{[Ni^{2+}]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}^2}$; Ainsi : $s \approx [Ni^{2+}] = K_1 [H_3O^+]^2$

Alors $\log(s) = -pK_1 - 2 pH$; AN : $\log(s) = 3,5 - 2 pH$

Pour $pH = 3$, on obtient $\log(s) = 3,5 - 2 \times 3 = -2,5$.

Pour $pH = 6$, on obtient $\log(s) = 3,5 - 2 \times 6 = -8,5$. Ce qui est cohérent avec la courbe.

Si $pH > 6$: $Ni(OH)_{2(aq)}$ est prépondérant :

Alors $s \approx [Ni(OH)_{2(aq)}]$; Or d'après Q2, $K_2 = \frac{[Ni(OH)_2]_{eq} [H_3O^+]_{eq}^2}{[Ni^{2+}]_{eq}}$.

Ainsi, $s \approx [Ni(OH)_{2(aq)}] = K_2 \frac{[Ni^{2+}]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}^2} = K_1 K_2$

Alors $\log(s) = -pK_1 - pK_2 = -(pK_1 + pK_2) = cste$;

AN : $\log(s) = -8,5$ Ce qui est cohérent avec la courbe.

Q4. $\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}] + [Ni(OH)_2]} = \frac{1}{1 + \frac{[Ni(OH)_2]}{[Ni^{2+}]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]^2}}$ d'après Q2.

Ligne 14 : $1 / (1 + K2/h**2)$

Ligne 16 : $1 - y1[i]$

Ligne 21 : `plt.plot(pH, y1)`

Ligne 22 : `plt.plot(pH, y2)`

EXERCICE 3 : Étude d'une batterie de voiture électrique :

(≈23 pts)

(D'après CCINP PC 2024)

- 1/4 Q1. Pour le lithium : $Z = 3$, soit $2+1$ et une configuration en $1s^2 2s^1$. Il se situe donc dans la 2^{ème} période et la 1^{ère} colonne de la classification périodique. Son schéma de Lewis : $\text{Li}^\bullet$. Il appartient à la famille des alcalins. Li^+ a une configuration électronique en : $1s^2$ et vérifie la règle de l'Octet / Duet ce qui lui permet d'acquérir la structure du gaz rare le plus proche (ici l'hélium).
-
- 1/4 Q2. $\frac{1}{2}$ équation redox : $\text{Li}^+_{(aq)} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Li}_{(s)}$
Puis insertion du lithium $6\text{C}_{(s)} + \text{Li}_{(s)} \rightleftharpoons \text{LiC}_6_{(s)}$
 $\frac{1}{2}$ équation à cette électrode : $6\text{C}_{(s)} + \text{Li}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{LiC}_6_{(s)}$ (Equation E1)
-
- 1/6 Q3. Li est sous forme Li^+ , donc au degré d'oxydation +I
On sait que $no(O) = -II$.
Dans LiNiO_2 : On a : $+I + no(Ni) + 2 \times (-II) = 0$; Soit : $no(Ni) = +III$.
Dans NiO_2 : On a : $no(Ni) + 2 \times (-II) = 0$; Soit : $no(Ni) = +IV$.
La demi équation rédox est donc : $\text{LiNiO}_2_{(s)} = \text{Li}^+_{(aq)} + e^- + \text{NiO}_2_{(s)}$ (Sens de l'oxydation : Equation E2)
-
- 1/2 Q4. On fait (E1) + (E2), car un seul électron échangé dans chaque demi-équation.
Il vient : $6\text{C}_{(s)} + \text{LiNiO}_2_{(s)} \rightleftharpoons \text{LiC}_6_{(s)} + \text{NiO}_2_{(s)}$.
-
- 1/4 Q5. On considère 1g de LiNiO_2 de masse molaire $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
D'après Q4, chaque mole de LiNiO_2 peut libérer 1 mole d'électrons.
Donc $n(e^-) = \frac{1}{98} \text{ mol}$ pour 1g et $Q = n(e^-) \times F$.
On obtient : $Q = \frac{96500}{98}$; Soit $Q \approx 980 \text{ C g}^{-1} \approx 980 \text{ A.s. g}^{-1}$; D'où $Q \approx \frac{980}{3600}$; Soit $Q \approx 0,27 \text{ Ahg}^{-1}$.
-
- 1/3 Q6. Chaque module comportant des cellules en parallèle délivre la même tension $U_1 = 3,7 \text{ V}$ et la mise en série des 196 modules permet d'obtenir une tension $U = \text{Nb de modules} \times U_1$.
AN : $U = 196 \times 3,7$. On obtient $U \approx 725 \text{ V}$.

EXERCICE 4 : Composition chimique du gong :

(≈4pts)

(D'après e3A PSI 2024)

I – Analyse du diagramme potentiel-pH :

8

Q1. Dans $Sn_{(s)}$, $no(Sn) = 0$.

Dans $Sn_{(aq)}^{2+}$, $no(Sn) = +II$ (1)

Dans $Sn_{(aq)}^{4+}$, $no(Sn) = +IV$

Dans $SnO_{2(s)}$, $no(Sn) = +IV$

Dans $SnO_{3(aq)}^{2-}$, $no(Sn) = IV$ (1)

Dans $HSnO_{2(aq)}^-$, $no(Sn) = +II$.

Parmi les 2 espèces à $no(Sn) = +II$, il faut rechercher quelle est la forme la plus acide entre les deux.

Réaction acido-basique : $Sn_{(aq)}^{2+} + 5 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HSnO_{2(aq)}^- + 3 H_3O_{(aq)}^+$ (1)

Ainsi $Sn_{(aq)}^{2+}$ est plus acide que $HSnO_{2(aq)}^-$: Couple acido-basique : $Sn_{(aq)}^{2+} / HSnO_{2(aq)}^-$.

De même, parmi les 3 espèces à $no(Sn) = +IV$, il faut rechercher quels sont les couples acido-basiques.

Réaction acido-basique : $Sn_{(aq)}^{4+} + 6 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons SnO_{2(s)} + 4 H_3O_{(aq)}^+$ (1)

Et $SnO_{2(s)} + 3 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons SnO_{3(aq)}^{2-} + 2 H_3O_{(aq)}^+$ (1)

D'où les couples acido-basiques : $Sn_{(aq)}^{4+} / SnO_{2(s)}$ et $SnO_{2(s)} / SnO_{3(aq)}^{2-}$ (1)

On peut construire le diagramme primitif : $no = f(pH)$

$no \backslash pH$	0	14
+IV	$Sn_{(aq)}^{4+}$ $SnO_{2(s)}$ $SnO_{3(aq)}^{2-}$	
+II	$Sn_{(aq)}^{2+}$ $HSnO_{2(aq)}^-$	
0	$Sn_{(s)}$	

(1)

D'où l'identification :

Domaine	I	II	III	IV	V	VI
Espèce	$Sn_{(aq)}^{4+}$	$Sn_{(aq)}^{2+}$	$SnO_{2(s)}$	$Sn_{(s)}$	$HSnO_{2(aq)}^-$	$SnO_{3(aq)}^{2-}$

(1)

7 Q2. Couple $Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}$: Domaines II/IV :

Demi-équation redox : $Sn_{(aq)}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$ (1)

Nernst : $E(Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}) \rightleftharpoons E^\circ(Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}) + 0,03 \log[Sn_{(aq)}^{2+}]$ (1)

A la frontière : $[Sn_{(aq)}^{2+}] = c_T$; Ainsi : $E_{Front} \rightleftharpoons E^\circ(Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}) + 0,03 \log(c_T)$ (1)

On lit $E_{Front} \rightleftharpoons -0,23V$; Soit : $E^\circ(Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}) \rightleftharpoons E_{Front} - 0,03 \log(c_T)$ (1)

AN : $E^\circ(Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}) = -0,23 - 0,03 \log(10^{-3}) = -0,23 + 0,09$

On obtient : $E^\circ(Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}) = -0,14V$ Cohérent avec la valeur fournie (1)

6 Q3. Pente de la frontière III/II ($SnO_{2(s)} / Sn_{(aq)}^{2+}$) : (1)

Demi-équation redox : $SnO_{2(s)} + 2 e^- + 4 H_{(aq)}^+ \rightleftharpoons Sn_{(aq)}^{2+} + 2 H_2O_{(l)}$ (1)

Nernst : $E(SnO_{2(s)} / Sn_{(aq)}^{2+}) \rightleftharpoons E^\circ(SnO_{2(s)} / Sn_{(aq)}^{2+}) + 0,03 \log\left(\frac{[H^+]^4}{[Sn^{2+}]}\right)$ (1)

A la frontière : $[Sn_{(aq)}^{2+}] = c_T$;

Ainsi : $E_{Front}(SnO_{2(s)} / Sn_{(aq)}^{2+}) \rightleftharpoons E^\circ(SnO_{2(s)} / Sn_{(aq)}^{2+}) - 0,03 \log(c_T) - 4 \times 0,03 pH$ (1)

Conclusion : On obtient donc une pente de $-0,12 V/upH$.

(1)

II – Exploitation du diagramme potentiel-pH :

16 Q4. Le domaine de stabilité de l'eau est entre les deux pointillés.

Ainsi $\text{Sn}_{(s)}$ (domaine IV) et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ont des domaines de prédominance/existence disjoints. ①

Conclusion : $\text{Sn}_{(s)}$ n'est pas stable dans l'eau. ①

Ces deux espèces vont réagir entre elles pour donner l'espèce II, soit $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{H}_{2(g)}$: Réaction entre l'oxydant le plus fort : $\text{H}_{(aq)}^+$ et le réducteur le plus fort $\text{Sn}_{(s)}$.

Demi-équation redox : $\text{Sn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

Et $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$ ou $2\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

D'où l'équation bilan : $\text{Sn}_{(s)} + 2\text{H}_{(aq)}^+ = \text{Sn}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$ ①

Ou $\text{Sn}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ = \text{Sn}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Le gaz qui se dégage est donc du dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$ ①

13 Q5. Equation d'état du gaz parfait pour 1 mole : $P V_m \rightleftharpoons R T$. Soit : $V_m = \frac{RT}{P}$ ①

AN : $V_m = \frac{8,314 \times 293}{1,013 \cdot 10^5}$; On obtient : $V_m \approx 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \approx 24 \text{ dm}^3 \approx 24 \text{ L}$. ①

13 Q6. En plongeant l'échantillon de gong dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'étain contenu dans le bronze réagit selon l'équation écrite à la question 4.

Tableau d'avancement :

(en moles)	$\text{Sn}_{(s)} +$	$2\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ =$	$\text{Sn}_{(aq)}^{2+} +$	$\text{H}_{2(g)} +$	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
EI	n_0	$n_a = CV$			excès
A t	$n_0 - x$	$CV - 2x$	x	x	excès
A t_f	$n_0 - x_f$	$CV - 2x_f$	x_f	x_f	excès

Calcul de la quantité initiale d'acide : $n_a = CV$. AN : $n_a = 0,1 \times 0,5$; On obtient $n_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. ①

Calcul de la quantité x_f de dihydrogène obtenu : On sait que $V = n V_m$; Soit : $n = \frac{V}{V_m} = x_f$. ①

AN : $x_f = \frac{153 \cdot 10^{-3}}{24}$; On obtient : $x_f \approx 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. ①

On s'assure que l'acide n'est pas réactif limitant car $2x_f \approx 1,2 \cdot 10^{-2} < n_a$.

Ainsi c'est l'étain qui est réactif limitant et à la fin de l'expérience $n_0 = x_f \approx 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. ①

Calcul de la masse initiale d'étain dans l'échantillon est donc : $m_{\text{Sn}} = n_0 M(\text{Sn})$ ①

AN : $m_{\text{Sn}} = 6,4 \cdot 10^{-3} \times 118,7$; On obtient : $m_{\text{Sn}} \approx 0,76 \text{ g}$. ①

Enfin, calcul du pourcentage massique d'étain dans l'échantillon : $w_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{m}$. ①

AN : $w_{\text{Sn}} = \frac{0,76}{3}$; On obtient : $w_{\text{Sn}} \approx 0,25 \approx 25 \%$. ①

Conclusion : Le bronze du gong contient environ 25 % d'étain.

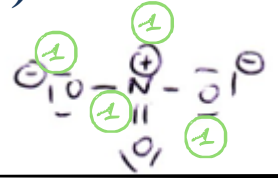
EXERCICE 5 : Titrage des ions nitrates dans un engrais :

(≈30pts)

(D'après Banque PT 2024)

Q1. Schéma de Lewis de l'ion nitrate NO_3^- : l'azote étant l'atome central.

$IN: < O:$



Q2. Réaction (R1) : $NO_3^-(aq) + 3 Fe^{2+}(aq) + 4 H^+(aq) = NO(g) + 3 Fe^{3+}(aq) + 2 H_2O(l)$

Expression de la constante d'équilibre de la réaction (R1) : $K = \frac{\frac{P(NO)_{eq}}{P^\circ} [Fe^{3+}]_{eq}^3}{[NO_3^-]_{eq} [Fe^{2+}]_{eq}^3 [H^+]_{eq}^4}$

▪ Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : Demi-équation redox : $Fe^{3+}(aq) + 1e^- = Fe^{2+}(aq)$

Relation de Nernst : $E_1 = E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$

▪ Couple NO_3^-/NO (V/II) : Demi équation redox : $NO_3^-(aq) + 3e^- + 4H^+(aq) = NO(g) + 2H_2O(l)$

Relation de Nernst : $E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{\frac{P(NO)}{P^\circ}}{[NO_3^-][H^+]^4} \right)$

▪ A l'équilibre, les potentiels sont égaux : alors $E_{1eq} = E_{2eq}$

Soit : $3E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}^3}{[Fe^{2+}]_{eq}^3} \right) = 3E^\circ_2 + 0,06 \log \left(\frac{\frac{P(NO)_{eq}}{P^\circ}}{[NO_3^-]_{eq}[H^+]_{eq}^4} \right)$

Ou encore : $3(E^\circ_2 - E^\circ_1) = 0,06 \log(K)$. Enfin : $K = 10^{\frac{3}{0,06}(E^\circ_2 - E^\circ_1)} = 10^{\frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0,02}}$

AN : $K = 10^{\frac{(0,97 - 0,77)}{0,02}}$. On obtient : $K = 10^{10} \gg 10^4$: **Réaction totale.**

Q3. Réaction de titrage des ions fer en excès :

▪ Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

Demi-équation redox : $Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + 1e^-$ ($\times 6$)

▪ Couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ (VI/III)

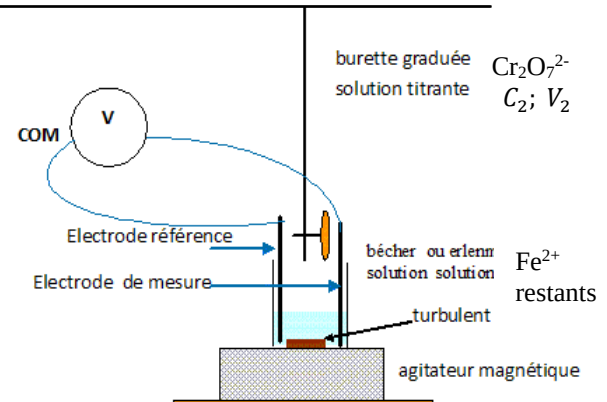
Demi équation redox :

$\frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3e^- + 7H^+(aq) = Cr^{3+}(aq) + \frac{7}{2} H_2O(l)$

Ou : $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6e^- + 14H^+(aq) = 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$

▪ Bilan : Réaction entre $Cr_2O_7^{2-}$ et Fe^{2+} :

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6Fe^{2+}(aq) = 6Fe^{3+}(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$ (R2)



Q4. A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques :

Soit : $\frac{n_1}{6} = c_2 V_2$; Ou encore : $n_1 = 6 c_2 V_2$

AN : $n_1 = 6 \times 2 \times 10^{-2} \times 0,01 = 12 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient : $n_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Q5. Initialement, $n_{0Fe^{2+}} = c_1 V_1$

Il a réagi grâce à la réaction R1 : $n_{réagi Fe^{2+}} = c_1 V_1 - n_1$

Et d'après R1 : $\frac{n(NO_3^-)}{1} = \frac{n_{réagi Fe^{2+}}}{3} = \frac{c_1 V_1 - n_1}{3}$. D'où $n(NO_3^-) = \frac{c_1 V_1 - n_1}{3}$

AN : $n(NO_3^-) = \frac{0,2 \times 0,03 - 1,2 \cdot 10^{-3}}{3}$; On obtient : $n(NO_3^-) = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

Q6. On sait que $m(NO_3^-) = n(NO_3^-) \times M_{NO_3^-}$

AN : $m(NO_3^-) = 1,6 \cdot 10^{-3} \times 62$; On obtient : $m(NO_3^-) \approx 0,1 \text{ g} \approx 100 \text{ mg.}$

Et $\%(\text{nitrate}) = \frac{m(\text{nitrate})}{m}$; AN : $m(NO_3^-) = \frac{100}{400}$

On obtient : $\%(\text{nitrate}) \approx 25 \%$