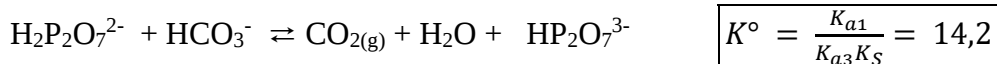
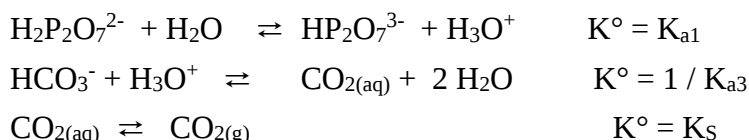


Exercice 1 : (CCINP - MPI2024)

Q1. Il suffit de décomposer la réaction (1) en utilisant les réactions dont les constantes d'équilibre sont fournies ...

Capacité exigible du programme 1^{ère} année : Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.



Q2. Pour pouvoir déterminer la valeur des 2 inconnues, ils faut établir le système de 2 équations indépendantes qu'elles vérifient :

$$\begin{cases} 4 + m_d + m_b = 15 \\ \frac{m_d}{M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{m_b}{M(\text{NaHCO}_3)} \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} 4 + m_d + m_b = 15 \\ \frac{m_d}{222} = \frac{m_b}{84} \end{cases}$$

La résolution conduit à **$m_b = 3 \text{ g}$, $m_d = 8 \text{ g}$**

Q3. La condition « réaction totale » s'écrit $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-})$ ou $n(\text{CO}_2) = n(\text{HCO}_3^-)$
 Dans le cadre du modèle du gaz parfait, le volume V de CO_2 vérifie $PV = n(\text{CO}_2)RT$

A.N. **$n(\text{CO}_2) = 0,036 \text{ mol}$ et $V = 1,3 \text{ L}$**

Q4. On a $\log(\text{H}_3\text{O}^+) = -\text{pH}$ et $\log(\text{HO}^-) = -14 + \text{pH}$ d'où spontanément l'attribution des droites 4 et 5. Pour les espèces phosphorées, lorsque le pH augmente, l'espèce prédominante ou majoritaire doit être de plus en plus basique.

Aussi, sans difficulté

Courbe	1	2	3	4	5
espèce	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	H_3O^+	HO^-

b) Quel que soit le pH la conservation de l'élément phosphore permet d'écrire :

$$C_P = [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] + [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$$

A pH très acide l'espèce majoritaire est $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, d'où $\log([\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]) \simeq \log(C_P)$

On en déduit **$C_P = 10^{-0,4} = 0,4 \text{ molL}^{-1}$**

(On aurait pu de même se placer en milieu très basique : $C_P \simeq [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ et à partir de la courbe 3, on retrouve la valeur de C_P)

Les points P et Q sont des points d'intersection des courbes associées aux espèces acide-base du phosphore, c'est-à-dire les points pour lesquels il y a égalité des concentrations de 2 espèces successives : leur abscisse s'identifie au pKa des couples acide-base

Abscisse du point P = pKa ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$) = 6,7

Abscisse du point Q = pKa ($\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) = 9,3

d. Equation des courbes

Capacité exigible du programme 1^{ère} année : Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).

Pour un système à l'équilibre, on a

$$d'une part : C_p = [H_2P_2O_7^{2-}] + [HP_2O_7^{3-}] + [P_2O_7^{4-}]$$

$$d'autre part : K_{a1} = \frac{[HP_2O_7^{3-}][H_3O^+]}{[H_2P_2O_7^{2-}]C^0} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[P_2O_7^{4-}][H_3O^+]}{[HP_2O_7^{3-}]C^0}$$

On en déduit par exemple :

$$C_p = [H_2P_2O_7^{2-}] \left(1 + \frac{[HP_2O_7^{3-}]}{[H_2P_2O_7^{2-}]} + \frac{[P_2O_7^{4-}]}{[H_2P_2O_7^{2-}]} \right) \quad \text{soit} \quad [H_2P_2O_7^{2-}] = \frac{C_p}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}}$$

En adaptant la même démarche pour les autres espèces ; il vient :

$$[H_2P_2O_7^{2-}] = \frac{C_p}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}} ; \quad [HP_2O_7^{3-}] = \frac{C_p}{\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}} ; \quad [P_2O_7^{4-}] = \frac{C_p}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + 1}$$

Point P : $[H_2P_2O_7^{2-}] = [HP_2O_7^{3-}] : K_{a1} = \frac{[H_3O^+]}{C^0}$ ou pH = pKa1

Point Q : $[HP_2O_7^{3-}] = [P_2O_7^{4-}] : K_{a2} = \frac{[H_3O^+]}{C^0}$ ou pH = pKa2

Q5.Après que la réaction (1) se soit produite quantitativement, on se trouve en présence d'un système contenant comme espèce phosphorée majoritaire $HP_2O_7^{3-}$ qui évolue ensuite selon la réaction (a). En se basant sur sa stoechiométrie, le système final à l'équilibre est tel que

$$[H_2P_2O_7^{2-}] = [P_2O_7^{4-}]$$

Le pH est par conséquent l'abscisse du point d'intersection des courbes 1 et 3, on lit **pH = 8**

Question complémentaire :

A l'équilibre, on a $K_{a1} = \frac{[HP_2O_7^{3-}][H_3O^+]}{[H_2P_2O_7^{2-}]C^0}$ et $K_{a2} = \frac{[P_2O_7^{4-}][H_3O^+]}{[HP_2O_7^{3-}]C^0}$ d'où $K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2[P_2O_7^{4-}]}{[H_2P_2O_7^{2-}]C^{02}}$

En ajoutant la condition $[H_2P_2O_7^{2-}] = [P_2O_7^{4-}]$, on obtient $K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2}{C^{02}}$

On retrouve ainsi l'expression classique du pH d'une solution d'espèce amphotère :

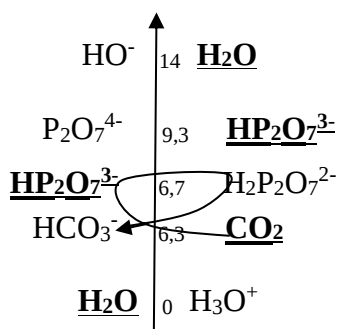
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

La méthode classique d'un calcul de pH repose sur la réaction prépondérante (RP) ; elle représente la réaction acide base la plus avancée et en première approximation il s'agit de celle associée à la constante d'équilibre la plus élevée, c'est-à-dire ici la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

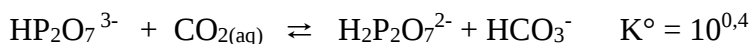
La réaction (1) étant supposée totale, on considère comme système chimique de départ celui obtenu après que la réaction (1) se soit produite.

D'un point de vue acido-basique, ce système contient : $HP_2O_7^{3-}$ et CO_2 .

Le « classement de ces acides » permettant de déterminer la RP est le suivant :



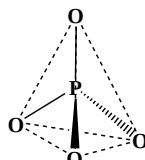
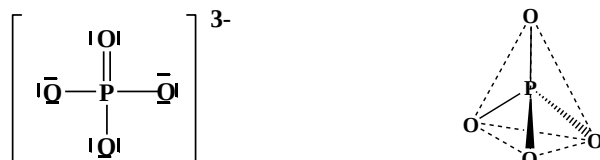
Ainsi, il faudrait pour le calcul du pH il faudrait considérer la réaction d'équation bilan :



Ainsi la réaction proposée dans l'énoncé ne peut conduire qu'à une estimation du pH.

La réaction proposée $2 \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ a pour constante $K^\circ = 10^{-2,6}$...cependant si la quantité de CO_2 dissous est faible, l'avancement de la réaction sera faible et alors on est ramené à la réaction donnée dans l'énoncé.

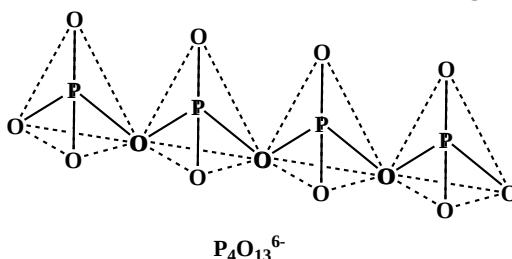
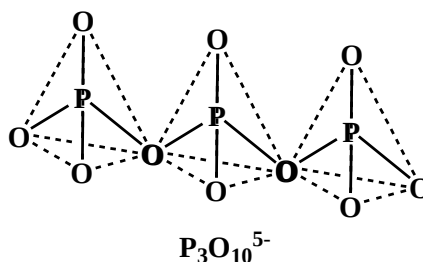
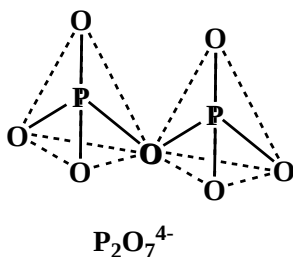
Q6.(CCP -PC) Pour l'ion phosphate on compte $\frac{5 + 4 \cdot 6 + 3}{2} = 16$ doublets. On peut alors proposer la structure de Lewis ci-dessous. Pour l'atome de phosphore on a alors une structure VSEPR AX_4 , d'où une géométrie tétraédrique autour de P



Pour chacun des ions, on a une structure AX_4 autour de chaque P, d'où une géométrie tétraédrique analogue à celle de la réponse précédente.

Pour un atome d'oxygène lié à deux phosphore, on a une structure VSEPR AX_2E_2 , on en déduit une géométrie coudée autour de cet oxygène.

Finalement, on obtient des enchainements de tétraèdre :



Q7a. La courbe de dosage B correspond à la courbe de dosage de l'acide phosphorique H_3PO_4 par la solution de soude.

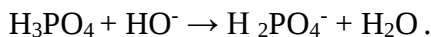
Lors de l'introduction de la solution de soude, on peut envisager les réactifs :



La troisième réaction n'est pas quantitative : elle ne peut pas servir de support à un titrage, en d'autres termes la troisième acidité ne peut pas être dosée.

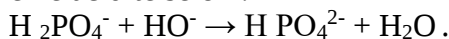
De plus les deux premiers pK_a sont distants d'au moins 4 unités : les deux premières acidités peuvent être dosées simultanément.

Pour $0 < V < V_{e1}$, on dose la première acidité selon



Aussi ; à la première équivalence, l'espèce majoritaire est l'ion dihydrogénophosphate : H_2PO_4^- .

Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$, on dose la deuxième acidité selon :



Aussi ; à la deuxième équivalence, l'espèce majoritaire est l'ion hydrogénophosphate : HPO_4^{2-} .

La concentration en acide phosphorique peut être déterminée à partir de V_{e1} ou de V_{e2} :

$$C V_0 = C_{OH} V_{e1} \text{ ou } C V_0 = C_{OH} (V_{e2} - V_{e1})$$

Sur la courbe , on détermine $V_{e1} = 50 \text{ mL}$, on en déduit $C = 0,1 * 50 / 10$

$$\boxed{C = 0,5 \text{ molL}^{-1}}$$

7b. Si le polyphosphate a pour formule $(P_qO_{3q+1})^{(q+2)-}$, l'acide polyphosphorique correspondant admet pour formule $H_{(q+2)}P_qO_{3q+1}$. **En d'autres termes l'acide polyphosphorique présente q+2 acidités .**

Dans l'hypothèse où toutes les acidités sont dosées séparément , la courbe de dosage devrait présenter (q+ 2) sauts de pH avec en plus $V_{en} = n V_{e1}$.

Cette dernière condition n'est pas vérifiée pour la courbe A : $V_{e1} = 50 \text{ mL}$; $V_{e2} = 62,5 \text{ mL}$, $V_{e3} = 75 \text{ mL}$.

On peut donc en déduire que certaines acidités sont dosées simultanément .

Par ailleurs , les valeurs des pKa sont indiquées . Or , sur une courbe de dosage , on peut retrouver les pKa aux demi-équivalences .

En se reportant sur la courbe de dosage A , la deuxième demi-équivalence est située à pH compris entre 6 et 7 ; la troisième demi-équivalence est située à pH compris entre 8 et 9 .

Par conséquent l'acidité faible (pKa de l'ordre de 6 à 9) est forcément dosée soit à la deuxième équivalence, soit à la troisième . De plus cette acidité est unique donc la quantité de soude nécessaire pour doser cette acidité est égale à la quantité de soude nécessaire pour doser une acidité .

Or la quantité de matière dosée à la deuxième équivalence nécessite un volume $V = 62,5 - 50 = 12,5 \text{ mL}$.

De même la quantité de matière dosée à la troisième équivalence nécessite un volume $V = 75 - 62,5 = 12,5 \text{ mL}$

. Par conséquent , **le dosage d'une acidité nécessite 12,5 mL de soude .**

On en déduit alors que la première équivalence ($V_{e1} = 50 \text{ mL}$) correspond à $50 / 12,5 = 4$ acidités .

Finalement , on compte pour l'acide polyphosphorique $4 + 1 + 1 = 6$ acidités .

$$\boxed{q = 4 .}$$

(Toutes les acidités sont dosées puisqu'elles sont moyennes , fortes ou moyennement faible)

En conclusion $\boxed{q + 2 = 6}$

Détermination de la concentration :

En utilisant la relation à une équivalence : $12,5 * 0,1 = 10 * C'$, d'où

$$\boxed{C' = 0,125 \text{ molL}^{-1}}$$

Remarque : La transformation de l'acide polyphosphorique en acide phosphorique admet pour bilan : $H_{(q+2)}P_qO_{3q+1} \rightarrow q H_3PO_4$ (conservation de l'élément phosphore)

Autrement dit $C (H_3PO_4) = q C$ (acide polyphosphorique)

A partir de la courbe B , on a déterminé $C (H_3PO_4) = 0,5 \text{ molL}^{-1}$

On retrouve C (acide polyphosphorique) = $C' = 0,5 / 4 = 0,125 \text{ molL}^{-1}$

Exercice 2 : (MPonts ,PC , 2010)

Q8. Par définition ,

la solubilité du zirconium est la quantité maximale de zirconium que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau .

Remarque : l'énoncé aurait du être plus précis : on s'intéresse plus précisément à la solubilité de $Zr(OH)_4$

...

En général la quantité de matière est exprimée en moles et alors la solubilité est exprimée en molL^{-1} .

Or pour le système considéré , en solution le zirconium peut se trouver soit sous la forme d'ions Zr^{4+} , soit sous la forme d'ions $Zr(OH)_5^-$; la solubilité peut donc être exprimée selon

$$s = [Zr^{4+}] + [Zr(OH)_5^-]$$

Remarque : les concentrations apparaissant dans cette dernière relation sont celles d'une solution saturée en $Zr(OH)_4$

Q9. Pour l'hydroxyde de zirconium la condition de précipitation s'écrit $[Zr^{4+}][HO^-]^4 > K_{s1}$ avec $[Zr^{4+}] = [Zr^{4+}]_{initial}$

On a $pH = 14 - pOH = 14 + \log[HO^-]$

La précipitation est observée pour $pH > 14 + \log\left(\sqrt[4]{\frac{K_{s1}}{[Zr^{4+}]_{initial}}}\right)$, soit

$$pH_{début} = 14 - \frac{1}{4}pK_{s1} - \frac{1}{4}\log C \quad \text{A.N : } pH_{début} = 14 - \frac{1}{4}52 + \frac{1}{4}4 = 14 - 13 + 1 = 2$$

Q10 et Q11 . On a $s = [Zr^{4+}] + [Zr(OH)_5^-]$

Il suffit ensuite d'utiliser l'expression des constantes d'équilibre K_{s1} et K_{s2} conduit à

$$K_{s1} = [Zr^{4+}][HO^-]^4 \Rightarrow [Zr^{4+}] = \frac{K_{s1}}{[HO^-]^4} = \frac{K_{s1}[H_3O^+]}{K_e^4}$$

$$K_{s2} = [Zr(OH)_5^-][H_3O^+] \Rightarrow [Zr(OH)_5^-] = \frac{K_{s2}}{[H_3O^+]}$$

Et finalement $s = \frac{K_{s1}[H_3O^+]^4}{K_e^4} + \frac{K_{s2}}{[H_3O^+]}$; $s = 10^4[H_3O^+]^4 + \frac{10^{-18}}{[H_3O^+]}$

Tracé de la courbe

pH < 2 : il n'y a pas de précipitation, on a alors $s = C$ et $\log s = \log C = -4$

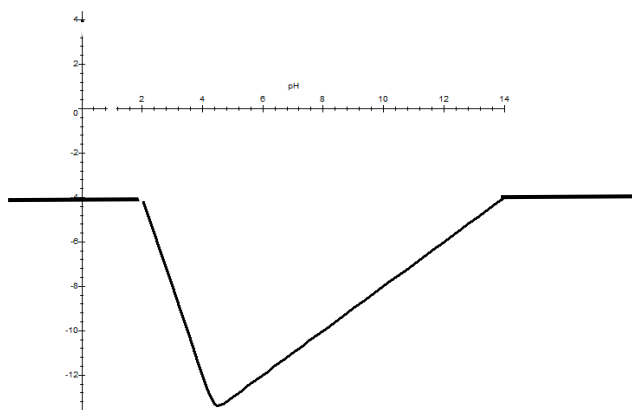
A partir de pH = 2, le précipité va se former : la solubilité diminue. Quand on ajoute progressivement la solution de soude, la quantité de précipité va augmenter.

Mais si la quantité de soude est suffisante, l'ion complexe peut se former et le précipité va se dissoudre pour donner cet ion selon la réaction



A la limite de disparition du précipité, on peut considérer que $[Zr(O)_5^-] \approx C$, d'où

$$K^\circ = \frac{[Zr(OH)_5^-]}{[HO^-]} \approx \frac{C[H_3O^+]}{K_e} \Rightarrow [H_3O^+]_{disparition} = \frac{K^\circ K_e}{C} = \frac{K_{s2}}{C} \Rightarrow pH_{disparition} = pK_{s2} - 4 = 14$$



Pour pH > 14, tout le précipité est dissous, la totalité du zirconium introduit est en solution sous forme d'ions complexe et $s = C$

Coordonnées du minimum :

La condition « Logs minimale » peut s'exprimer selon

$$\frac{d \log s}{dh} = 0 \text{ soit } \frac{1}{s} \frac{ds}{dh} = 0$$

$$4 \frac{K_{s1}[H_3O^+]^3}{K_e^4} - \frac{K_{s2}}{[H_3O^+]^2} = 0 \quad [H_3O^+]^5 = \frac{K_{s2}K_e^4}{4K_{s1}}$$

Soit

$$pH_{min} = \frac{1}{5}(pK_{s2} + 4pK_e - pK_{s1} + \log 4) = \frac{1}{5}(22 + \log 4) \approx 4,5$$

$$s_{\min} = 10^4 * 10^{-4*4,5} + 10^{-18} / 10^{-4,5} = 10^{-14} + 10^{-13,5} \approx 2.10^{-14} ; \boxed{\log s_{\min} \approx \log 2 - 14 \approx -13,72}$$

Q12. La formation de l'espèce peut être décrite par la réaction d'équation bilan :



Alors la formation de l'espèce est favorisée si cette réaction est déplacée vers la droite ; une condition pour qu'il en soit ainsi s'écrit $Q_r < K^\circ$.

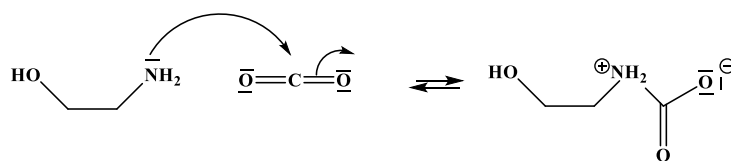
En d'autres termes, la formation de l'espèce est d'autant plus favorisée que Q_r a une faible valeur.

Or
$$Q_r = \frac{[\text{espèce}]}{[\text{Zr}^{4+}]^4 [\text{HO}^-]^8}$$

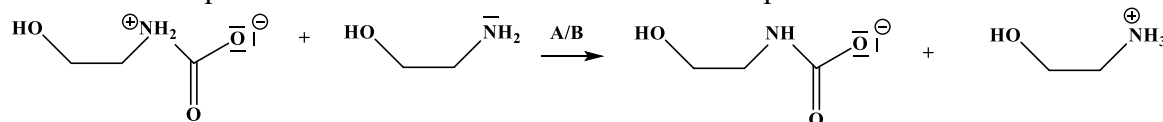
Exercice 3 : (Centrale PC 2023)

I.B.1. Suivi par pressiométrie

Q13. La formation du carbamate suppose une réaction d'addition de l'éthanolamine sur le dioxyde de carbone avec formation d'une liaison N-C : l'éthanolamine intervient comme nucléophile azoté et l'atome de carbone du CO_2 constitue un site électrophile :



Le deuxième équivalent d'éthanolamine intervient en tant que base :



Ce mécanisme illustre les propriétés chimiques des amines utilisées en synthèse organique : propriétés nucléophiles et basiques.

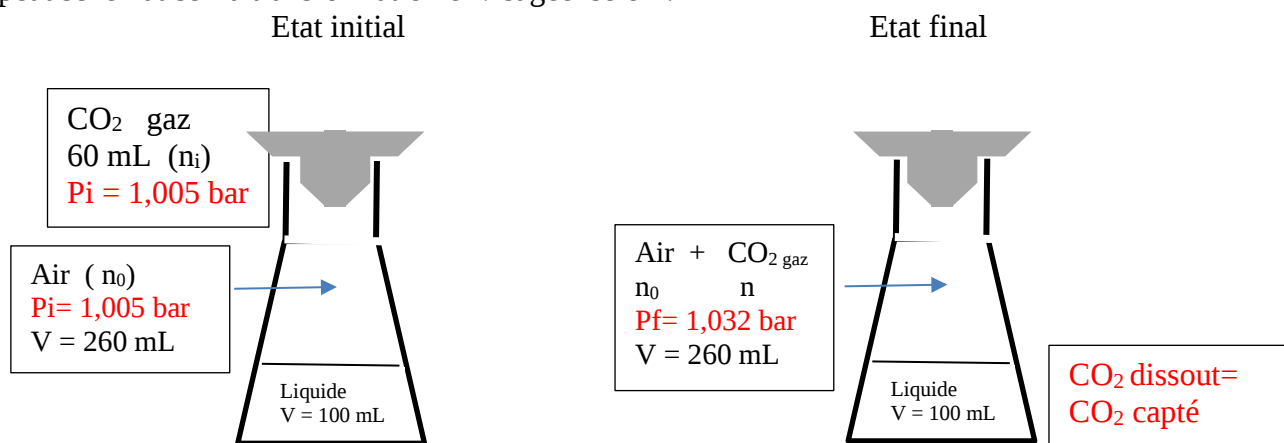
Q14. Pour ce type de question, la démarche clairement présentée est tout aussi importante que la réponse.

..... « *S'approprier -Analyser* »

On note n_i la quantité de matière de CO_2 initialement introduite, et n la quantité restante dans le flacon, le pourcentage de CO_2 capté s'exprime selon $\frac{n_i - n}{n_i} = 1 - \frac{n}{n_i}$.

D'autre part dans l'erlenmeyer, il y a initialement de l'air, soit n_0 la quantité d'air. Le volume occupé par l'air gazeux peut être évalué à $V = V_{\text{erlen}} - V_{\text{solution}} = 360 - 100 = 260 \text{ mL}$

On peut schématiser la transformation envisagée selon :



En assimilant les gaz à des gaz parfaits, les pressions initiale et après réaction dans le flacon vérifie :

$$P_i V = n_0 RT \quad PV = (n_0 + n) RT$$

La quantité initiale de CO₂ vérifie $P_i V_{CO_2} = n_i RT$ **$n_i = 2,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$**

On en déduit : $\frac{P}{P_i} = \frac{n_0 + n}{n_0} = 1 + \frac{n}{n_0}$, $\frac{n_0}{n_i} = \frac{P_i V}{P_i V_{CO_2}}$ et $\frac{PV}{P_i V_{CO_2}} = \frac{n_0 + n}{n_i}$

$$\frac{n}{n_i} = \frac{PV}{P_i V_{CO_2}} - \frac{n_0}{n_i} = \frac{PV}{P_i V_{CO_2}} - \frac{V}{V_{CO_2}} = \frac{V}{V_{CO_2}} \left(\frac{P}{P_i} - 1 \right) \quad \boxed{\frac{n}{n_i} = \frac{V}{V_{CO_2}} \left(\frac{P}{P_i} - 1 \right)}$$

A. N. $\frac{n}{n_i} = 0,116$ **Pourcentage de CO₂ capté = 1 - 0,116 = 0,884 ou 88 %**

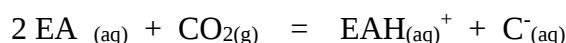
Remarque : ce n'est pas la seule réponse possible ...

Si on raisonne sur la pression partielle du CO₂ après réaction $P(\text{CO}_2) V = n RT$

$$\text{Et } P(\text{CO}_2) = P - P_{\text{air}} = P_f - P_i$$

Et on conserve $P_i V_i(\text{CO}_2) = n_i RT$ d'où $\frac{n}{n_i} = \frac{P(\text{CO}_2) V}{P_i V_i(\text{CO}_2)} = \frac{P - P_i}{P_i} \frac{V}{V_i(\text{CO}_2)}$...

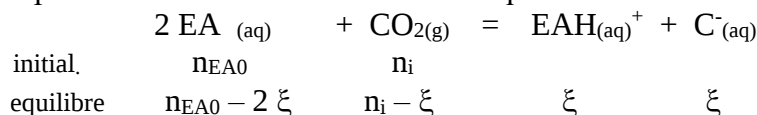
Q15. En introduisant des notations simplifiées, l'équation bilan de la réaction est re écrite sous la forme



Hypothèse : la solution aqueuse est suffisamment diluée pour que l'activité des solutés puisse s'exprimer en fonction des concentrations .

Le quotient réactionnel s'exprime alors par définition selon : $Q_r = \frac{[\text{EAH}^+][\text{C}^-]}{[\text{EA}]^2} \frac{P^\circ}{P_{CO_2}}$

Par ailleurs on peut dresser le bilan de matière à l'équilibre en fonction de l'avancement de réaction ξ :



Soit $[\text{EAH}^+] = [\text{C}^-] = \frac{\xi}{V_{\text{sol}}}$, $[\text{EA}] = \frac{n_{EA0} - 2\xi}{V_{\text{sol}}}$

$$n(\text{CO}_{2g}) = n_i - \xi \text{ ou } \xi = n_i \left(1 - \frac{n(\text{CO}_{2g})}{n_i} \right) \approx 0,88 n_i \quad \xi = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$ d'où $[\text{EAH}^+] = [\text{C}^-] = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $[\text{EA}] = 0,457 \text{ mol L}^{-1}$

$$P_{CO_2} = P_{CO_2} = \frac{0,12 \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 294}{260 \cdot 10^{-6}} = 2764 \text{ Pa} = 2,674 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

ou $P(\text{CO}_2) = 1032 - 1005 = 27 \text{ hPa}$

$Q_{r \text{ eq}} = 7,3 \cdot 10^{-2}$

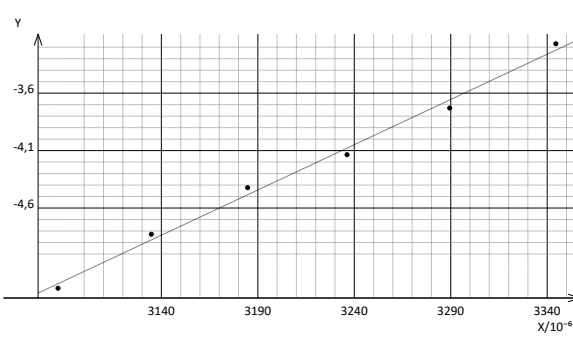
Q16. L'évolution de Q_{req} en fonction de la température renvoie à la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln Q_{req}}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

En négligeant les variations de $\Delta_r H^\circ$ dans l'intervalle de températures considérées, par intégration de la relation précédente on obtient par exemple :

$$\ln Q_{req}(T) - \ln Q_{req}(299) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{299} - \frac{1}{T} \right)$$

En d'autres termes : $\ln Q_{req}$ est une fonction affine de $1/T$ et $\Delta_r H^\circ = R \cdot \text{coefficient directeur}$

Données				Graphe $\ln Q$ en fonction de $1/T$	Modélisation affine
t	Q	X = 1/T	Y = $\ln Q$		Ecart-type sur Y = $69,08 \cdot 10^{-3}$ Intervalle de confiance à 95% $a = (7,9 \pm 0,9) \cdot 10^3$ $b = (-29,6 \pm 2,9)$
26,00	0,0420	0,003344	-3,170		
31,00	0,0240	0,003289	-3,730		
36,00	0,0160	0,003236	-4,135		
41,00	0,0120	0,003185	-4,423		
46,00	0,0080	0,003135	-4,828		
51,00	0,0050	0,003086	-5,298		

Le modèle est vérifié et $\Delta_r H^\circ = -65,7 \simeq -66 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique .

Q17. Script Python

1) Calcul de la dérivée : via le taux d'accroissement : par exemple , $\text{dérivée}(\text{point } i) = \frac{pH(i+1) - pH(i)}{V(i+1) - V(i)}$

Alors on ne pourra pas évaluer la dérivée pour le dernier point, la liste des valeurs de dérivée et de volume aura une longueur inférieure de 1 par rapport aux listes initiales V et pH, ce qui suppose de créer une nouvelle liste de valeurs de volume ..

D'après l'énoncé, la liste contenant les valeurs de dérivées est désignée par dpH

def derive (V :list, pH :list) → (V2,dpH) :

```

    dpH = []
    For i in range len (pH)-1
        Deri = (pH[i+1] -pH[i])/(V[i+1]-V[i])
        dpH. append Deri
    V2= []
    V2.append V[i]
    Return (V2,dpH)

```

Détermination du volume equivalent : il correspond à la valeur minimale de la dérivée .

La détermination de V_e suppose donc de déterminer la valeur minimale de la liste dpH puis de donner le volume correspondant, ce qui suppose de connaître la position (i) du minimum dans la liste dpH

def volequiv(V:list, dpH:list) -> float:

```

    imin = 0
    dpHmin= dpH[0]
    for i in range len(dpH):
        if dpH[i] < dpH[0]:
            imin, dpHmin = i, dpH[i]
    return V[imin]

```

Q18.

Pour la solution de soude ,

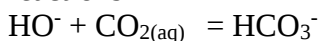
- le premier titrage est basé sur la réaction d'équation bilan : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

- le deuxième titrage est celui de la solution S_{capture} obtenue par dissolution du CO_2 dans la solution de soude .

► La première question à se poser est celle de la composition de la solution S_{capture}

Conformément à ce qui précède , la quantité de CO_2 introduite est $n_i = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et la solution de soude contient initialement : $n = CV$, de l'ordre de $0,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$

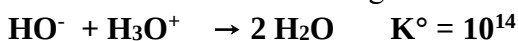
Le CO_2 capturé s'identifie à la quantité de CO_2 ayant été dissout ; pour ce dernier , on peut envisager les réactions



puis $\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, reactions quantitatives .

**Ainsi les ions hydroxyde étant introduits en excès , la solution S_{capture} est constituée de CO_3^{2-} et de HO^- avec $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{CO}_2)$ et $n(\text{HO}^-) = n - 2 n(\text{CO}_2)$.
 $n(\text{CO}_2)$ s'identifie à la quantité de CO_2 capturé**

Lors de l'introduction de l'agent titrant dans cette solution , les réactions possibles sont



Q19 . Sur la courbe S2 , on ne distingue clairement que deux équivalences , la première se situant à un pH de l'ordre de 8 situé dans le domaine de prédominance de HCO_3^- et la deuxième à un pH de l'ordre 4 – 5 , situé dans le domaine de prédominance de CO_2 .

Par conséquent , pour la première équivalence , les ions CO_3^{2-} et les ions HO^- contenus dans S_{capture} sont dosés simultanément :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{HO}^-) + n(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{soit} \quad C_{\text{HCl}} V_{e1} = n - 2 n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}_2) = n - n(\text{CO}_2)$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{HCO}_3^{2-}) \quad \text{soit} \quad C_{\text{HCl}} (V_{e2} - V_{e1}) = n(\text{CO}_2)$$

Remarque : $C_{\text{HCl}} V_{e2} = C_{\text{HCl}} V_{e1} + n(\text{CO}_2) = n$: on retrouve bien que la deuxième équivalence de ce titrage correspond au même volume que le titrage de la soude seule (courbe S1)

Sur la courbe donnant la dérivée pour S2 , on détermine $V_{e1} = 7,5 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 9,8 \text{ mL}$

$$n(\text{CO}_2) = 0,100 * (9,8 - 7,5) \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{La quantité de } \text{CO}_2 \text{ capturé par la totalité de la solution de soude est alors } \frac{20}{2} 2,3 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Le pourcentage de } \text{CO}_2 \text{ capturé peut alors être évalué selon } 100 \frac{n(\text{CO}_2)}{n_i} = 93 \%$$

Cette valeur tout en étant du même ordre de grandeur que celle évaluée à partir de la mesure des pressions , présente tout de même un écart de 5% .

La difficulté essentielle reste la détermination des volumes équivalents lors du titrage : la méthode de la dérivée première n'est pas optimale .

Par exemple , si $V_{e2} = 7,6 \text{ mL}$ au lieu de $7,5 \text{ mL}$, on trouve $n(\text{CO}_2) = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et 89 % ...

Q20. Le chauffage à reflux a pour but d'éliminer l'éventuel CO_2 dissout en solution .

Or quand on compare les courbes S2 et S3 , elles sont pratiquement superposées , on peut donc en conclure que la quantité de CO_3^{2-} et donc la quantité de CO_2 dissoute n'a pas varié : le chauffage a reflux n'a pas permis de relarguer CO_2 .

Pour l'éthanolamine , on observe une différence entre les courbes E2 et E3 , ce qui laisse penser que le chauffage a permis le relargage .

Cependant les courbes E2 et E3 ne se superposent pas à E1 : le relargage n'est pas total .

Q21. Ajouter en quantité un acide fort conduit à un système identique à celui obtenu en fin de titrage . Or en fin de titrage , on ne voit pratiquement pas de différence entre les courbes S2 et S3 ou E2 et E3 , d'où pas de relargage ;

Cependant dans le cas de l'éthanolamine , en versant l'acide fort progressivement, on peut obtenir des systèmes différents pour E2 et E3 (par exemple pour $V < 9,9 \text{ mL}$) et alors on peut avoir un relargage .

Conclusion : on retient essentiellement la solution d'éthanolamine pour capturer et relarguer le CO_2 .