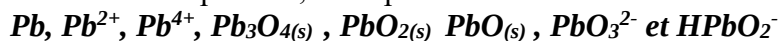


PC* 2025/ 2026

*Bellevue***TD 12 – Réactions d'oxydo-reduction / piles électrochimiques*****I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)*****Q1.** Lors de l'étude de la corrosion du plomb , les espèces suivantes doivent être considérées :

a-Pour chacune de ces espèces déterminer le degré d'oxydation du plomb.

b-L'oxyde de plomb $Pb_3O_{4(s)}$ est qualifié d'oxyde double ; proposer une interprétation.c-Déterminer les demi-réactions électroniques pour les couples $HPbO_2^- / Pb_{(s)}$ et $Pb_3O_{4(s)} / PbO_{(s)}$ et exprimer pour chacun d'eux le potentiel redox selon la relation de Nernst .d- Déterminer l'équation bilan de la réaction d'oxydation du plomb en $HPbO_2^-$ par le dioxygène dissous $O_{2(aq)}$; cette réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu basique ($pH > 10$)e- En milieu acide , l'oxyde de plomb $Pb_3O_{4(s)}$ se dismute en Pb^{2+} et $PbO_{2(s)}$; déterminer l'équation bilan de cette réaction***Q2.Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent***

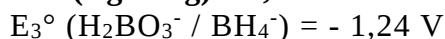
Données

Numéros atomiques H :1 B : 5 O : 8

$$\frac{RT}{F} \ln x = \log x$$

À 298 K, on prendra

On donne les potentiels standard suivants

Constante globale β_2 de formation du complexe $Ag(NH_3)_2^+$: $\beta_2 = 10^{7,2}$.On donne le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Les nanoparticules métalliques sont actuellement très étudiées car elles sont employées pour leurs remarquables propriétés optiques, électriques, catalytiques ou encore biologiques. Les nanoparticules d'argent sont produites à l'échelle industrielle pour diverses applications : plastiques vernis, peintures, propriétés antimicrobiennes....

Nous allons d'abord nous intéresser à la première étape de réduction lors de la synthèse de nanostructures d'argent.

a- Les espèces $B(OH)_3$ et $H_2BO_3^-$ constituent un couple acido-basique ; justifier . Proposer une structure de Lewis pour les deux espèces

b- Une première possibilité consiste à réduire $AgNO_3$ par le borohydrure de sodium $NaBH_4$ (Na^+ , BH_4^-) en milieu acide (pour un pH compris entre 3 et 5).

Écrire l'équation de la réaction de réduction de Ag^+ par BH_4^- . Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

c- Exprimer le potentiel standard E_4° du couple $Ag(NH_3)_2^+/Ag$ en fonction du E_1° .

d- Une autre possibilité consiste à réduire le complexe $Ag(NH_3)_2^+$ par $NaBH_4$, mais en milieu basique (pour un pH compris entre 9 et 11). Ecrire l'équation de cette réaction de réduction .Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

Q3. On cherche à déterminer la valeur du pK_e , de l'eau pure, supposée inconnue. On construit pour cela deux piles :

Pile 1 :	Pt	$H_{2(gaz)}$	$H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	$AgCl_{(s)}$	$Ag_{(s)}$
-----------------	-----------	--------------------------------	--	--------------------------------	------------------------------

La pression en dihydrogène est de 1 bar et la concentration en acide chlorhydrique vaut $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Pile 2 :	$Ag_{(s)}$	$AgCl_{(s)}$	$(K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}) + (K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$	$H_{2(gaz)}$	Pt
-----------------	------------------------------	--------------------------------	---	--------------------------------	-----------

La pression en dihydrogène est de 1 bar, les concentrations en hydroxyde de potassium et en chlorure de potassium valent $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

$AgCl_{(s)} \quad pK_s = 9,8 \quad E^\circ(Ag^+ / Ag) = 0,80 \text{ V} \quad E^\circ(H^+ / H_2) = 0,0 \text{ V}$

- Quelles sont les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile 1 ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.
- Indiquer le pôle positif de la pile 1 et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_1 de la pile 1 en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.
- Quelles sont les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile 2 ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C , de constantes thermodynamiques connues et de pK_e .
- Indiquer le pôle positif de la pile 2 et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_2 de la pile 2 en fonction de C , de constantes thermodynamiques connues et de pK_e .
- Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent. La mesure de la force électromotrice de la pile double donne $E = 0,472 \text{ V}$ à 25°C ; en déduire la valeur du pK_e de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à 25°C .

Q4. Certaines céramiques, comme celles constituées d'oxyde de zirconium ZrO_2 , ont la propriété d'être conductrices d'électricité à haute température grâce au déplacement d'ions oxygène, de formule O^{2-} . Un disque d'oxyde de zirconium est monté entre le gaz à mesurer et un gaz de référence (l'air en général). Des électrodes sont reliées à chaque face du disque (figure 2).

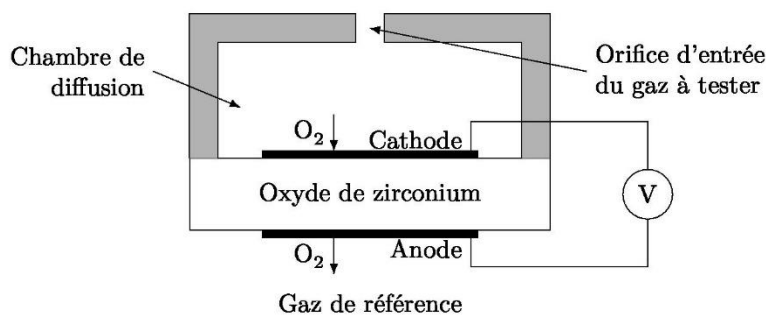


Figure 2

On admet que l'activité de l'ion O^{2-} est la même à l'anode et à la cathode.

- Écrire les demi-équations électroniques à l'anode et à la cathode.
- Exprimer les deux potentiels d'électrodes en fonction des activités. En déduire la tension e entre la cathode et l'anode de la pile ainsi constituée.
- Montrer que la fonction $e = f(\ln p_{O_2})$ est une droite. Quel est l'intérêt d'avoir une réponse proportionnelle à un logarithme ?
- On considère que la cellule est chauffée à 650°C . Que vaut e pour un mélange gazeux issu d'une combustion contenant 12 ppm (parties par millions: 1 ppm correspond à une fraction molaire égale à 10^{-6}) de dioxygène ? On considère que les pressions sont égales à 1 bar de part et d'autre du disque de zirconium. Commenter le résultat.

Q5. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide) e . La température est notée T . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

a. Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice e , du nombre n $d\xi$ d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire $d\xi$ associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

b. En utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que $\Delta_r G = -nFe$, où $\Delta_r G$ est l'enthalpie libre de la réaction.

c. Exprimer l'entropie et l'enthalpie de la réaction (respectivement $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$) en fonction de n , e , T et $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{p,\xi}$.

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

d. Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?

e. On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$.

Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.

Le schéma (ci-dessous) de la pile est donné dans le document-réponse. Compléter le schéma de la pile sur le document-réponse en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions H^+ seront considérés dans l'électrolyte.

f. Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.

g. Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.

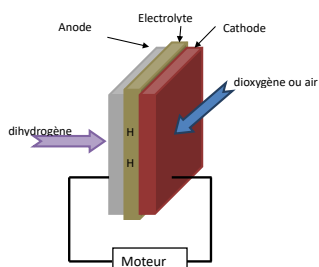
h. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

i. Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice e en fonction de la température T . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.

j. La tension fournie par la pile est de 0,7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?

k. Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

Schéma de la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air



Q6 : batterie ion Li

Les batteries lithium-ion sont actuellement les plus utilisées pour alimenter en électricité les appareils nomades, notamment grâce à leur importante énergie massique.

Accumulateur lithium-ion

Un accumulateur lithium-ion fonctionne par l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative et une électrode positive (figure 7).

Au pôle $\ominus$ de l'accumulateur, les atomes de lithium sont insérés dans une structure carbonée de type graphite, que l'on peut noter $C_6(s)$. En effet, lors de la charge, les ions lithium sont réduits et les atomes de lithium s'insèrent dans la structure de type graphite. La formule chimique du composé d'insertion obtenu est LiC_6 .

À l'inverse, lors de la décharge, les atomes de lithium sont oxydés et les ions lithium se « désinsèrent » ; chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

Q 35. Écrire la demi-équation électronique de réduction des ions Li^+ , la réaction d'insertion des atomes de lithium dans le graphite, puis en déduire la demi-équation électronique bilan modélisant l'ensemble de ces phénomènes pendant la charge.

Q 36. Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de carbone solide. En déduire la charge électrique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge en A·h, par kilogramme de graphite.

Le pôle $\oplus$ est constitué d'une source de lithium métallique, comme le dioxyde de cobalt et de lithium, de formule brute $LiCoO_2$.

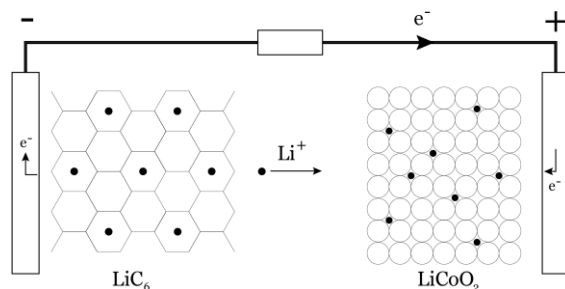


Figure 7 Schéma de fonctionnement de la pile lithium-ion lors de la décharge

Q 37. Les espèces $LiCoO_2$ et CoO_2 forment un couple rédox. Identifier l'oxydant et le réducteur dans ce couple sachant que le nombre d'oxydation dans l'espèce $LiCoO_2$ est égal à la charge de l'ion monoatomique stable qu'il forme. En déduire la demi-équation électronique qui se produit lors de la charge au niveau de l'électrode contenant du cobalt.

Q 38. Écrire l'équation bilan du fonctionnement de l'accumulateur lors de la décharge et lors de la charge.

Plusieurs batteries sont associées en série pour obtenir la tension souhaitée. Par analogie avec d'autres satellites sur des orbites d'altitudes similaires, on peut prévoir que le générateur solaire du satellite se trouvera dans l'ombre de la Terre à chaque révolution pendant une durée d'environ 35 min et éclairé durant 65 min.

Q 39. Déterminer la masse minimale de graphite nécessaire pour faire fonctionner une des batteries de sorte qu'elle débite un courant de 10 A lorsque le satellite est dans l'ombre.

Charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Masse du proton $m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Masse molaire atomique du lithium $M_{Li} = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire atomique du carbone $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

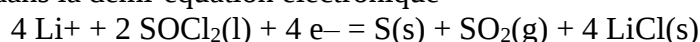
II- Exercices

Exercice 1 :

Les sondes Argo étant complètement autonomes, elles embarquent des batteries pour assurer leurs besoins en énergie. Toutefois, perdues dans l'immensité de l'océan, il n'est pas envisageable de les récupérer régulièrement pour les recharger. Ainsi, la durée de vie d'un flotteur est directement liée à la capacité des batteries qu'il embarque.

On s'intéresse ici à un flotteur Argo Deep SOLO dont chaque cycle de mesure dure 10 jours et consomme une énergie ESOLO = 26,9 kJ. Ces flotteurs sont alimentés par des batteries au lithium, dont l'étude fait l'objet de cette partie.

Les batteries des flotteurs Argo SOLO II sont des batteries au lithium-chlorure de thionyle : une des électrodes est constituée de Li(s) et l'autre est constituée de carbone poreux rempli d'une solution de chlorure de thionyle SOCl₂(l) concentrée à 1,0 mol · L⁻¹ en ions Li⁺. Cette solution, qui joue à la fois les rôles de solvant et d'électrolyte, est engagée dans la demi-équation électronique



Q1. Pourquoi ne peut-on pas utiliser pour solvant une solution aqueuse d'ions Li⁺ ?

Q2. La molécule de chlorure de thionyle dont le schéma de Lewis est donné en figure 10 est-elle polaire ? Commenter vis-à-vis de la solubilité des ions Li⁺.

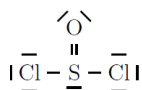


Figure 10 – Schéma de Lewis du chlorure de thionyle

Q3. Déterminer l'équation de fonctionnement de la pile. L'électrode de lithium joue-t-elle le rôle de cathode ou d'anode ?

Les données thermodynamiques relatives aux espèces chimiques mises en jeu sont données en fin d'énoncé. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

Q4. Déterminer les enthalpies standard de formation du lithium et du soufre à l'état solide.

Q5. À partir des données fournies en fin d'énoncé, calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à 25 °C.

Q6. En déduire la force électromotrice standard e° de la pile au lithium-chlorure de thionyle à 25 °C.

La température de l'eau dans les océans varie sur une plage d'environ $\Delta T = 30$ °C.

Q7. Calculer la variation Δe° de la force électromotrice standard de la pile qui en découle. Commenter.

Q8. Dans l'hypothèse où la pile fonctionne de façon réversible à 25 °C, déterminer la masse minimale de lithium solide que doit contenir la pile neuve pour assurer le fonctionnement d'un flotteur Argo Deep SOLO pendant 5 ans. Commenter.

Données numériques partie C

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire des nucléons	$M_n = M({}_1^1\text{p}) = M({}_0^1\text{n}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Extrait du tableau périodique	

Élément	Li	O	S	Cl
Numéro atomique	3	8	16	17
Masse molaire (g · mol ⁻¹)	6,93	16,0	32,1	35,5
Électronégativité χ (échelle de Pauling)	0,98	3,44	2,58	3,16

Données thermodynamiques à 25 °C :

	SOCl ₂ (l)	Li(s)	S(s)	SO ₂ (g)	LiCl(s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-245,0	?	?	-296,8	-408,6
S_m° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	221,8	29,1	32,1	248,2	59,31

Exercice 2 : Blanchiment de la lignine pour l'industrie du papier

La pâte à papier issue de la transformation de la matière première ligno-cellulosique est de couleur écrue et doit être blanchie avant utilisation. Les séquences de blanchiment sont constituées d'une alternance d'étapes d'oxydation et d'extraction de la lignine.

Oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore

Q1. Citer un agent blanchissant chloré utilisé comme produit ménager. Vous préciserez le nom et la formule chimique de l'espèce chlorée active.

On considère l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore ClO_2 .

Q2. À l'aide des données fournies, calculer le potentiel standard E° du couple ClO_2/HClO . En déduire quel produit de réduction de ClO_2 est formé préférentiellement parmi HClO et HClO_2 .

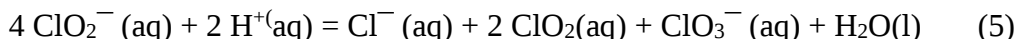
Q3. En présence d'acide hypochloreux HClO , l'anion du dioxyde de chlore ClO_2^- peut former des ions chlorate ClO_3^- . Proposer une équation de réaction et calculer sa constante.

Q4. Établir la structure de Lewis de l'acide hypochloreux HClO et de l'ion chlorate ClO_3^- en admettant que pour ce dernier l'atome de chlore central est hypervalent.

Q5. Sachant que l'ion chlorate ClO_3^- est « inactif » sur la lignine contrairement au dioxyde de chlore ClO_2 , proposer un encadrement du potentiel d'oxydation de la lignine E_L° .

Q6. Établir un diagramme de prédominance acido-basique à 10% près du couple $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$

La dismutation des ions chlorite ClO_2^- permet de régénérer le dioxyde de chlore selon la réaction d'équation suivante :



Q7. Écrire les demi-équations impliquées dans l'équation (5).

Constantes thermodynamiques à 298 K

$$\text{p}K_a(\text{HClO}_2(\text{aq})/\text{ClO}_2^-(\text{aq})) = 2,00$$

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Potentels standards à $\text{pH} = 0$:

E°/ESH	$\text{ClO}_3^-(\text{aq})/\text{ClO}_2^-(\text{aq})$	0,30 V
	$\text{ClO}_2(\text{aq})/\text{HClO}_2(\text{aq})$	1,19 V
	$\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	1,50 V
	$\text{HClO}_2(\text{aq})/\text{HClO}(\text{aq})$	1,67 V

Exercice 3 : Stabilité du titane

Le diagramme E-pH du titane est présenté sur la figure 8 donnée en annexe. Seules les espèces suivantes ont été prises en compte : $\text{TiO}_2(\text{s})$, $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$, $\text{TiO}(\text{s})$ et $\text{Ti}(\text{s})$.

Q1. Identifier les espèces A à E associées aux domaines de la figure 8. Le candidat présentera sa réponse sous forme de tableau. Justifier.

Q2. Le titane métallique est-il stable dans l'eau ? Le pH a-t-il une influence ?

Q3. Quelle espèce se dismute en milieu acide ? Écrire l'équation de réaction associée en attribuant un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour l'espèce qui se dismute.

Q4. Écrire l'équation de réaction associée à la frontière entre B et D. On écrira la réaction dans le sens de la formation de B. Sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{11}$, déterminer la valeur de l'abscisse pH1 de la figure 8.

- Potentiels standard

Couple Ox/Red	E^0 (V)
$\text{Ti}_{(aq)}^{2+} / \text{Ti}_{(s)}$	- 1,63
$\text{TiO}_{2(s)} / \text{Ti}_{(aq)}^{2+}$	- 0,50
$\text{TiO}_{2(s)} / \text{Ti}_{(s)}$	- 0,86
$\text{TiO}_{2(s)} / \text{Ti}_2\text{O}_{3(s)}$	- 0,56
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)}$	0
$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,23

- Diagramme E-pH du titane.

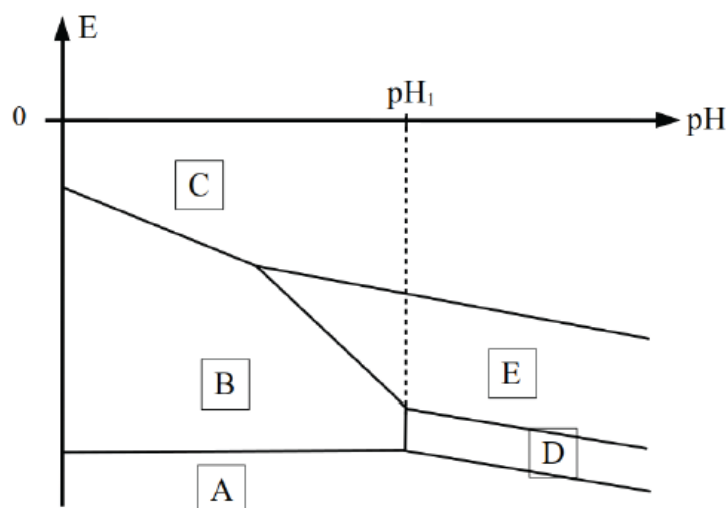


FIGURE 8 – Diagramme E-pH simplifié du titane. Ce diagramme est tracé pour une concentration de travail égale à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 4 : Étude des diagrammes E-pH de l'élément azote et de l'élément fer

Un ensemble de diagrammes E-pH nécessaires à la résolution de cette partie figure dans les données :

- le diagramme E-pH de l'élément azote pour une concentration totale en espèces azotées dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$;
- le diagramme E-pH de l'élément fer à compléter pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- les deux diagrammes E-pH superposés.

Le diagramme E-pH de l'élément fer comporte des zones repérées par les lettres A à E. Les espèces à considérer sont : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{s})$.

Q1. Attribuer à chaque espèce un domaine (de A à E) sur le diagramme E-pH du fer. Justifier la réponse.

Q2. À l'aide du diagramme E-pH de l'élément azote, exprimer le potentiel standard E°_1 du couple $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$ en fonction de la concentration de tracé $c_{\text{tracé}}$. Détailler la méthode utilisée. Calculer la valeur numérique de E°_1 .

C. Dosage des ions nitrate dans un engrais solide

Cette partie s'intéresse à la détermination de la composition d'un engrais solide riche en éléments azote et soufre. Cet engrais contient entre autres du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 (s) et du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s).

Une solution d'engrais notée S_0 est réalisée en ajoutant une masse m_0 de 0,200 g d'engrais solide dans un volume V_0 de 100 mL d'eau. Un titrage indirect permet de quantifier les ions nitrate NO_3^- .

Protocole de titrage indirect :

Étape 1 : introduire dans un erlenmeyer un volume V_1 égal à 10,0 mL de solution S_0 ; **Étape 2 :** introduire une masse m_1 précise de 400 mg de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} . La masse m_1 choisie est telle que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions NO_3^- . Sous hotte, ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique concentré ;

Étape 3 : porter le mélange à ébullition sous agitation pendant cinq minutes ;

Étape 4 : une fois la solution refroidie, titrer le contenu de l'erlenmeyer par une solution de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière $C_{\text{MnO}_4^-}$ égale à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à un changement de couleur. Le volume versé à l'équivalence V_E est égal à 13,0 mL.

Q3. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation se produisant à l'étape 2. Justifier, à l'aide des diagrammes E-pH, que la transformation est spontanée.

Pour la suite, la transformation mise en jeu à l'étape 2 est considérée comme quantitative.

Q4. Écrire l'équation de la réaction support du titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- (étape 4).

Q5. Retrouver, par un raisonnement thermodynamique, l'expression de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° associée à cette réaction en fonction des potentiels standards des deux couples impliqués. Calculer la valeur numérique associée. Conclure.

Q6. En détaillant le raisonnement, établir que la concentration en quantité de matière $C_{\text{NO}_3^-}$ des ions nitrate NO_3^- présents dans la solution S_0 est égale $1,23 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La fraction en masse $w_{\text{N},\text{NO}_3^-}$ d'élément azote N sous la forme d'ions NO_3^- dans l'engrais solide se définit comme le rapport entre la masse d'élément azote apporté par les ions NO_3^- et la masse d'engrais.

Q7. Établir l'expression de la fraction en masse $w_{\text{N},\text{NO}_3^-}$ d'élément azote N sous forme d'ions nitrate NO_3^- dans l'engrais solide. Calculer la valeur numérique.

Une autre expérience a permis de déterminer que la concentration en quantité de matière en ions sulfate SO_4^{2-} de la solution S_0 est égale à $7,52 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La fraction en masse $w_{\text{S},\text{SO}_4^{2-}}$ en élément soufre (sous forme uniquement d'ions sulfate SO_4^{2-}) dans l'engrais est égale à 12,1 %.

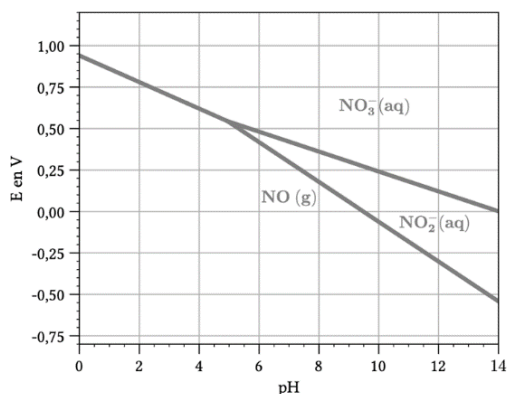
Q8 Sachant que l'élément azote sous forme d'ions ammonium NH_4^+ est amené dans l'engrais à la fois par les espèces NH_4NO_3 et $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$, établir l'expression de la fraction en masse $w_{\text{N},\text{NH}_4^+}$ d'élément azote N sous forme d'ions ammonium NH_4^+ dans l'engrais solide. Calculer la valeur numérique.

Un agriculteur estime qu'un hectare de plants de colza nécessite un apport d'engrais d'environ 280 kg d'élément azote et 50 kg d'élément soufre par an. Une recommandation usuelle pour un hectare de plants de colza est d'épandre une masse m d'engrais égale à 1 007 kg.

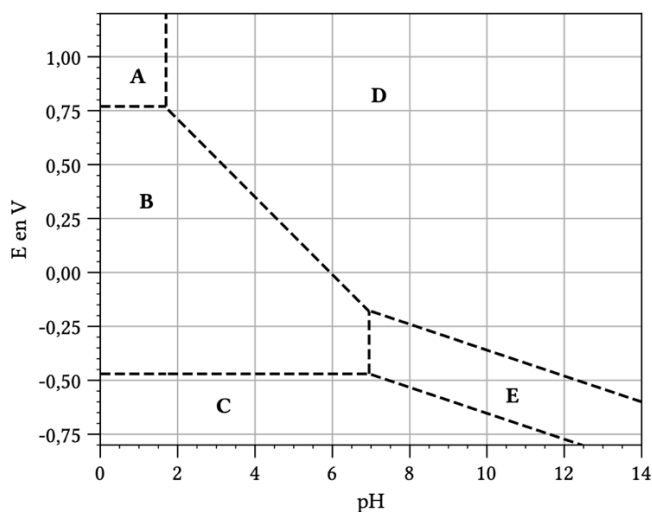
Q9. Avec un épandage de 1 007 kg d'engrais, discuter si un élément est apporté en excès par rapport aux besoins estimés par l'agriculteur. Déterminer si la (ou les) espèce(s) chimique(s) contenant l'élément en excès est (ou sont) lessivée(s) ou stockée(s) dans le sol.

Diagrammes E-pH : par convention, sur chaque diagramme, il y a égalité des concentrations en espèces dissoutes à la frontière.

- Diagramme E-pH de l'élément azote, pour une concentration totale en espèces azotées $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$.



- Diagramme E-pH de l'élément fer, pour une concentration totale en espèces de fer $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- Superposition des diagrammes E-pH de l'élément fer ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de l'élément azote ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

