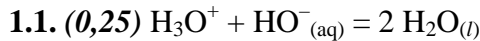


1. Étude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH de l'aquarium



1.2.1. (0,25) À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. ou Il y a équivalence lorsqu'il y a changement de réactif limitant.

1.2.2. À l'équivalence : $n_{H_3O^+ \text{ initiale}} = n_{HO^- \text{ versée}}$

Soit c_A la concentration en ions oxonium de la solution diluée S_A

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{BE}$$

$$c_A = \frac{c_B \cdot V_{BE}}{V_A}$$

(0,25) V_{BE} correspond à l'abscisse du maximum de la courbe $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$ donc, d'après le graphe de la figure 1, $V_{BE} = 25,5 \text{ mL}$.

(0,25)
$$c_A = \frac{4,0 \times 10^{-2} \times 25,5}{20,0} = \frac{10^{-2} \times 25,5}{5,0} = 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.2.3. (0,25) La solution commerciale a été diluée 50 fois, elle est donc 50 fois plus concentrée que la solution diluée S_A .

$$c_0 = [H_3O^+] = 50 \cdot c_A$$

$$c_0 = [H_3O^+] = 50 \times 5,1 \times 10^{-2} = 255 \times 10^{-2} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ en arrondissant par défaut.}$$

1.3. On effectue une dilution.

Solution mère : solution commerciale

$$V_{Co} = 20 \text{ mL}$$

concentration $[H_3O^+]_{Co}$ (calculée précédemment)

Solution fille : dans l'aquarium

$$V_{aqua} = 100 \text{ L}$$

$$[H_3O^+]_{aqua} = ?$$

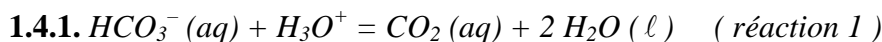
Au cours de la dilution on considère que la quantité de matière d'ions oxonium ne varie pas, donc

$$n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_{Co} \cdot V_{Co} = [H_3O^+]_{aqua} \cdot V_{aqua}$$

La nouvelle concentration en ions oxonium dans l'aquarium sera $[H_3O^+]_{aqua} = \frac{[H_3O^+]_{Co} \cdot V_{Co}}{V_{aqua}}$

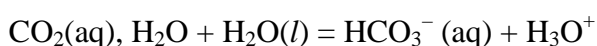
(0,25) Le pH sera égal à $pH_{aqua} = -\lg[H_3O^+]_{aqua} = -\lg \frac{[H_3O^+]_{Co} \cdot V_{Co}}{V_{aqua}}$

(0,25)
$$pH = -\lg \frac{2,5 \times 20 \times 10^{-3}}{100} = -\lg \frac{50 \times 10^{-3}}{1,00 \times 10^2} = -\lg (5,0 \times 10^{-4}) = -\lg 5 - \lg 10^{-4} = -0,7 + 4 = 3,3$$



$$K_1 = \frac{[CO_2(aq)]_{\acute{e}q}}{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}}$$

1.4.2. Couple $CO_2(aq), H_2O / HCO_3^-(aq)$



$$K_A = \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[CO_2(aq)]_{\acute{e}q}}$$

(0,25) On remarque que $K_1 = \frac{1}{K_A}$.

$$K_1 = \frac{1}{10^{-6,4}} = 10^{6,4} = 2,5 \times 10^6$$

1.5.1. (0,25) $Q_{r,i} < K_1$ donc, d'après le critère d'évolution spontanée, **le système chimique évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction 1** : il y a donc consommation des ions H_3O^+ si l'eau est très calcaire.

1.5.2. (0,25) La présence des ions hydrogénocarbonate consomme des ions oxonium, la concentration en ions oxonium diminue. $pH = -\lg[H_3O^+]$, alors le pH sera plus élevé que $pH = 3,3$ (calculé en 1.3.).

1.5.3. (0,25) Si l'eau n'est pas suffisamment calcaire, elle contient peu d'ions hydrogénocarbonate. Alors une trop faible partie des ions H_3O^+ apportés par la solution commerciale serait consommée. Le pH serait alors proche de celui calculé en 1.3., donc trop acide.

2. Étude de la formation des ions ammonium.

2.1. (0,25) D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation, on a $[NH_4^+] = [OCN^-]$

$$\sigma = \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] + \lambda_{OCN^-} [OCN^-]$$

$$\sigma = \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] + \lambda_{OCN^-} [NH_4^+]$$

$$\sigma = (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OCN^-}) \cdot [NH_4^+]$$

$$[NH_4^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OCN^-})}$$

2.2. Évolution du système chimique

2.2.1.		$(NH_2)_2CO (aq) = NH_4^+ (aq) + OCN^- (aq)$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$(NH_2)_2CO (aq)$	$NH_4^+ (aq)$	$OCN^- (aq)$	
0,25	État initial	$x = 0$	$c \cdot V$	0	0
	État en cours d'évolution	x	$c \cdot V - x$	x	x
0,25	État final en supposant la transformation totale	x_{max}	$c \cdot V - x_{max} = 0$	$x_{max} = c \cdot V$	$x_{max} = c \cdot V$

2.2.2. (0,25) D'après le tableau, à chaque instant, $n(NH_4^+) = x$.

Or, par définition, $[NH_4^+] = \frac{n(NH_4^+)}{V}$ donc, à chaque instant, $[NH_4^+] = \frac{x}{V}$.

2.2.3. (0,25) $(NH_2)_2CO (aq)$ est le réactif limitant, si la transformation est totale il est totalement consommé, soit $c \cdot V - x_{max} = 0$

$$x_{max} = c \cdot V$$

$$x_{max} = 0,020 \times 0,1000$$

$$x_{max} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2.3. A l'instant de date $t = 110$ min, le taux d'avancement de la réaction est donné par $\tau_{110} = \frac{x_{110}}{x_{max}}$.

(0,25) Par lecture graphique (voir construction graphique sur la figure 2), on obtient $x_{110} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Or, d'après la question 2.2.3., $x_{max} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ donc $\tau_{110} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} = 0,65 = \tau_{110}$.

(0,25) Le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date $t = 110$ min vaut donc **0,65**.

2.4. (0,25) La vitesse volumique de réaction est donnée par la relation : $v(t) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)$.

V étant une constante positive, $v(t)$ évolue comme la dérivée $\left(\frac{dx}{dt} \right)$ de la fonction $x = f(t)$ à la date t .

Or ce terme correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t . Graphiquement, on voit qu'il diminue au cours du temps (voir construction graphique sur la figure 2).

On en déduit donc que **la vitesse volumique de réaction $v(t)$ diminue au cours du temps**.

2.5. (0,25) Le taux d'avancement final est donné par la relation $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$.

$$\tau = \frac{[NH_4^+]_f \cdot V}{x_{\max}} = \frac{[NH_4^+]_f \cdot V}{c \cdot V} = \frac{[NH_4^+]_f}{c}$$

$$\tau = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{0,020} = 1,0 \text{ La transformation étudiée est totale.}$$

2.6. (0,25) Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié sa valeur finale.

$$(0,25) \text{ Pour } t = t_{1/2}, \text{ on a donc } x_{t_{1/2}} = \frac{x_f}{2} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} = x_{t_{1/2}}.$$

(0,25) Par lecture graphique (voir construction graphique sur la figure 2), on obtient $t_{1/2}$ proche d'une heure.

2.7. (0,25) La température est un facteur cinétique dont la diminution conduit, en général, à la diminution de la vitesse de réaction donc à l'augmentation du temps de demi-réaction.

Ainsi, si la température de l'aquarium n'est que de 27 °C, la valeur du temps de demi-réaction sera plus grande que 60 min d'où l'allure de la courbe proposée (voir construction graphique sur la figure 2).

L'avancement final sera atteint plus lentement.

2.8. (0,25) L'aquarium doit être « bien planté » de sorte que les plantes vertes consomment les ions nitrate pour qu'ils ne s'accumulent pas dans l'aquarium ce qui risquerait de compromettre la vie des poissons.

