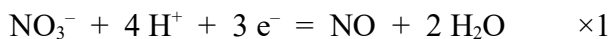


<b>DS n°3 – CORRECTION SOLUTIONS AQUEUSES</b>
---

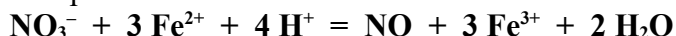
**Correction Problème n°1 : Le nitrate d'ammonium, constituant principal des engrais chimiques (Agro-Véto Licence 2024)**

**A1.**

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  vont réagir avec les ions  $\text{NO}_3^-$ .



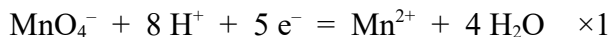
il se produit :



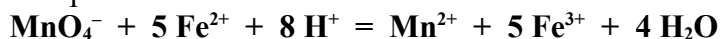
**A2.**

Une réaction de dosage doit être rapide or **cette réaction est lente** car il faut **porter le mélange réactionnel au reflux pendant 5 min.**

**A3.**



il se produit :



**A4.**

Avant l'équivalence, la solution contient les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (vert pâle),  $\text{Fe}^{3+}$  (orange pâle) et  $\text{Mn}^{2+}$  (incolore), la solution est légèrement colorée.

Après l'équivalence, les ions  $\text{MnO}_4^-$  (violet intense) ne sont plus consommés.

**Il est donc possible de faire un suivi colorimétrique, l'équivalence est repérée lors du passage d'une solution quasi-incolore à une coloration violette intense.**

**A5.**

On mesure la différence de potentiel entre :

- **une électrode de mesure** dont le potentiel dépend des concentrations des espèces en solution : **électrode de platine** ;
- **une électrode de référence** dont le potentiel est constant : **électrode au calomel saturé.**

**A6.**

L'équivalence d'un titrage est le moment où **les réactifs (titrant et titré) ont été introduits en proportion stœchiométrique**, c'est à dire quand le réactif titrant a juste consommé la totalité du réactif titré.

**A7.**

à l'équivalence :  $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{titrée}}/5 = n(\text{MnO}_4^-)/1$

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{titrée}} = 5 \cdot C_{\text{MnO}_4} \cdot V_{\text{eq}}$$

**A8.**

On réalise un dosage en retour de  $\text{Fe}^{2+}$  :

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initiale}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommée}} + n(\text{Fe}^{2+})_{\text{titrée}}$$

avec

- $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initiale}}$  la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  introduite au départ  
 $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initiale}} = C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}}$
- $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommée}}$  la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  consommée par  $\text{NO}_3^-$   
 $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommée}}/3 = n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosée}}/1$
- $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{titrée}}$  la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  restante, titrée par  $\text{MnO}_4^-$   
 $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{titrée}} = 5 \cdot C_{\text{MnO}_4} \cdot V_{\text{eq}}$

il vient :

$$C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} = 3 \cdot n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosée}} + 5 \cdot C_{\text{MnO}_4} \cdot V_{\text{eq}}$$

$$\text{soit } n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosée}} = \frac{1}{3} (C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} - 5 \cdot C_{\text{MnO}_4} \cdot V_{\text{eq}})$$

**A9.**

Dans la prise d'essai de 20 mL de la solution  $S_0$  :

$$n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosée}} = 1/3 \times (0,200 \times 15,0 \cdot 10^{-3} - 5 \times 0,0200 \times 19,3 \cdot 10^{-3})$$

$$n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosée}} = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Dans la totalité des 250 mL contenus dans la fiole jaugée :

$$n(\text{NO}_3^-) = 250/20 \times n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosée}}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 4,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'azote nitrique est l'élément N contenu dans  $\text{NO}_3^-$ .

$$n(\text{N}) = n(\text{NO}_3^-)$$

$$n(\text{N}) = 4,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{N}) = n(\text{N}) \cdot M(\text{N}) = 4,46 \cdot 10^{-3} \times 14,0 = 0,062 \text{ g}$$

**Il y a 62 mg d'azote nitrique dans les 250 mL de la solution  $S_0$ .**

**A10.**

Dans 4,0 g d'engrais, il y a 62 mg d'azote nitrique.

Soit un pourcentage en masse :  $0,062/4,0 \times 100 = 1,6 \%$ .

**L'engrais contient 1,6 % d'azote nitrique en masse.**

**L'étiquette indique 1,5 %, l'indication du fabricant est donc fiable.**

**Correction Problème n°2 : Dosage pH-métrique d'un mélange carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) – hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) par de l'acide chlorhydrique**

1.

Pour réaliser un suivi pH-métrique, il faut :

- une **électrode de mesure : électrode de verre (1)** dont le potentiel dépend de la concentration en  $\text{H}^+$  dans la solution ;
- une **électrode de référence : électrode au calomel saturé (3)** dont le potentiel est constant.

2.

On dose un mélange de deux bases ( $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ ) par un acide fort ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) :

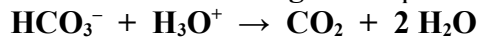
**1<sup>ère</sup> réaction de dosage de 0 à  $V_{\text{eq1}}$  :**



$$\log K_1 = \text{p}K_a(\text{CO}_3^{2-}) - \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10,3 - 0 = 10,3$$

$$K_1 = 10^{+10,3}$$

**2<sup>ème</sup> réaction de dosage de  $V_{\text{eq1}}$  à  $V_{\text{eq2}}$  :**



$$\log K_2 = \text{p}K_a(\text{HCO}_3^-) - \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 6,3 - 0 = 6,3$$

$$K_2 = 10^{+6,3}$$

3.

$K_1$  et  $K_2$  sont supérieures à  $10^{+3}$ , ce sont bien des réactions quantitatives.

$$K_1/K_2 = 10^{+4} \geq 10^{+4}$$

**Les deux basicités sont donc dosées successivement d'où les deux sauts de pH.**

4.

À la première équivalence, on a dosé  $\text{CO}_3^{2-}$  :  $n(\text{CO}_3^{2-})_s = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ .

$$[\text{CO}_3^{2-}]_s \cdot V_0 = c \cdot V_{\text{eq1}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_s = c \cdot V_{\text{eq1}} / V_0 = 0,1 \times 7,5 / 10$$

$$\text{soit } [\text{CO}_3^{2-}]_s = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Entre la première et la deuxième équivalence, on dose  $\text{HCO}_3^-$  initialement présent et ceux provenant de  $\text{CO}_3^{2-}$  par la première réaction de dosage.

$$n(\text{HCO}_3^-)_{\text{tot}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$n(\text{HCO}_3^-)_{\text{tot}} = n(\text{HCO}_3^-)_s + n(\text{CO}_3^{2-})_s$$

$$n(\text{HCO}_3^-)_s = n(\text{HCO}_3^-)_{\text{tot}} - n(\text{CO}_3^{2-})_s = n(\text{H}_3\text{O}^+) - n(\text{CO}_3^{2-})_s$$

$$[\text{HCO}_3^-]_s \cdot V_0 = c \cdot (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}}) - [\text{CO}_3^{2-}]_s \cdot V_0 = c \cdot (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}}) - c \cdot V_{\text{eq1}} = c \cdot (V_{\text{eq2}} - 2 \cdot V_{\text{eq1}})$$

$$[\text{HCO}_3^-]_s = c \cdot (V_{\text{eq2}} - 2 \cdot V_{\text{eq1}}) / V_0 = 0,1 \times (20,7 - 2 \times 7,5) / 10$$

$$\text{soit } [\text{HCO}_3^-]_s = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**5.**

Le volume de la solution S est de 1 L.

Il y a donc  $n(\text{CO}_3^{2-}) = 7,5 \cdot 10^{-2}$  mol et  $n(\text{HCO}_3^-) = 5,7 \cdot 10^{-2}$  mol.  
soit  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-2}$  mol et  $n(\text{NaHCO}_3) = 5,7 \cdot 10^{-2}$  mol.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-2} \times 106 = 7,95 \text{ g}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3)$$
$$m(\text{NaHCO}_3) = 5,7 \cdot 10^{-2} \times 84 = 4,79 \text{ g}$$
$$m_{\text{tot}} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaHCO}_3) = 12,74 \text{ g}$$

fraction massique en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m_{\text{tot}} = 0,62$   
et fraction massique en  $\text{NaHCO}_3$  :  $m(\text{NaHCO}_3)/m_{\text{tot}} = 0,38$

En évaporant, on récupérerait **12,7 g de solide**, constitué en masse à **62 % par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  et **38 % par  $\text{NaHCO}_3$** .

**6.**

À cause de la dilution due au volume de solution titrante versé, la courbe de la conductivité  $\gamma$  en fonction du volume versé  $v$  n'est pas affine par morceaux.

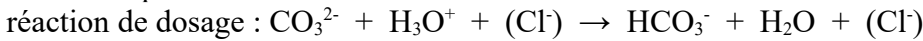
Il faut tracer la conductivité corrigée de la dilution c'est à dire  $\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  en fonction de  $v$  pour obtenir une courbe affine par morceaux.

**7.**

**Il faut prendre une cellule de conductimétrie c'est à dire l'électrode 4.**

**8.**

$$0 < v < V_{\text{eq1}}$$

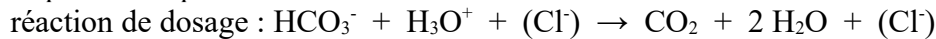


On remplace  $\text{CO}_3^{2-}$  par  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$

$\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  est une droite de pente proportionnelle à  $\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \Lambda^\circ_{\text{HCO}_3^-} - \Lambda^\circ_{\text{CO}_3^{2-}} = -1,7$

$\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  **décroit faiblement pour  $0 < v < V_{\text{eq1}}$ .**

$$V_{\text{eq1}} < v < V_{\text{eq2}}$$



On remplace  $\text{HCO}_3^-$  par  $\text{Cl}^-$

$\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  est une droite de pente proportionnelle à  $\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} - \Lambda^\circ_{\text{HCO}_3^-} = +3,1$

$\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  **croît faiblement pour  $V_{\text{eq1}} < v < V_{\text{eq2}}$ .**

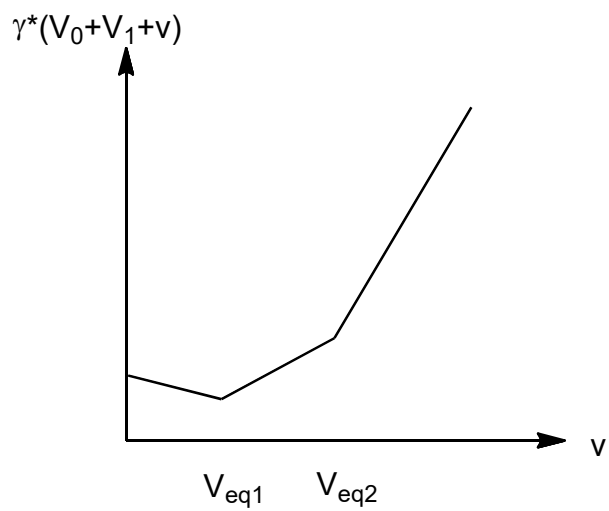
$$v > V_{\text{eq2}}$$

on ajoute  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$

$\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  est une droite de pente proportionnelle à  $\Lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \Lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} = +42,6$

$\gamma \times (V_0 + V_1 + v)$  **croît fortement pour  $v > V_{\text{eq2}}$ .**

Allure de la courbe du suivi conductimétrique :



**Correction Problème n°3 : Utilisation du vanadium dans un système de stockage de l'énergie (Mines-Ponts PC 2023)**

**Q1.**

En prenant  $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$ , on calcule le  $\text{no}(\text{V})$  par  $\Sigma \text{no} = \text{charge ion}$ .

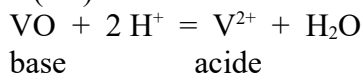
On obtient :

espèce	$\text{VO}_2^+$	$\text{VO}^{2+}$	V	$\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	VO	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	$\text{V}_2\text{O}_4$
no(V)	+V	+IV	0	+II	+III	+V	+II	+III	+V	+IV

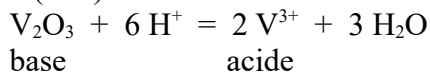
**Q2.**

Quand E augmente (à pH constant),  $\text{no}(\text{V})$  augmente.

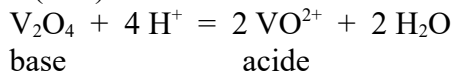
V(+II) :



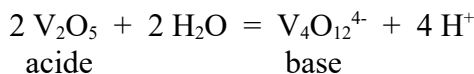
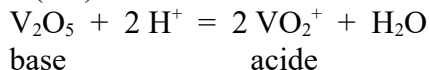
V(+III) :



V(+IV) :



V(+V) :



Les  $E^\circ$  sont donnés à pH = 0, les potentiels aux frontières sont égales à  $E^\circ$  car les concentrations des espèces dissoutes sont prises égales aux frontières.

On remarque :

A/D :  $E_{\text{frontière}} \approx E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1,00 \text{ V}$

D/F :  $E_{\text{frontière}} \approx E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) = 0,44 \text{ V}$

F/H :  $E_{\text{frontière}} \approx E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,35 \text{ V}$

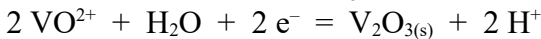
**Il manque donc les domaines de V et VO car le diagramme est partiel, il ne descend pas assez en potentiel (pour voir V) ni ne monte assez en pH (pour voir VO).**

**Il vient :**

espèce	$\text{VO}_2^+$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	$\text{VO}^{2+}$	$\text{V}_2\text{O}_4$	$\text{V}^{3+}$	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{V}^{2+}$	VO	V
domaine	A	B	C	D	E	F	G	H		

**Q3.**

frontière D/G :  $\text{VO}^{2+} / \text{V}_2\text{O}_3$



$$E = E^\circ + 0,06/2 \times \log ([\text{VO}^{2+}]^2/[\text{H}^+]^2)$$

$$E = E^\circ + 0,06/2 \times \log ([\text{VO}^{2+}]^2) + 0,06/2 \times \log (1/[\text{H}^+]^2)$$

$$E^\circ = 0,05 \text{ V}$$

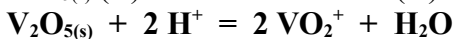
à la frontière  $[\text{VO}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$E = 0,05 + 0,06/2 \times \log (10^{-4}) + 0,06 \times \text{pH}$$

$$E = - 0,07 + 0,06 \times \text{pH}$$

**Q4.**

$\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$  (B) se dissout en  $\text{VO}_2^+$  (A) quand le pH diminue (on équilibre le bilan en milieu acide).



On se place à la disparition du dernier grain de  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ .

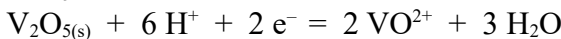
$$K = [\text{VO}_2^+]^2/[\text{H}^+]^2 = K^\circ$$

avec  $[\text{VO}_2^+] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 1,28$  soit  $[\text{H}^+] = 10^{-1,28} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{Il vient } K^\circ = 0,036 = 10^{-1,44}.$$

**Q5.**

$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{VO}^{2+}$  : B/D



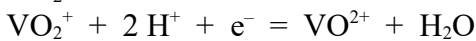
$$E = E^\circ(\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}^{2+}) + 0,06/2 \times \log ([\text{H}^+]^6/[\text{VO}^{2+}]^2)$$

$$E = E^\circ(\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}^{2+}) + 0,06/2 \times \log (1/[\text{VO}^{2+}]^2) + 0,06/2 \times \log ([\text{H}^+]^6)$$

avec  $[\text{VO}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$E = E^\circ(\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}^{2+}) + 0,12 - 0,18.\text{pH}$$

$\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}$  : A/D



$$E = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) + 0,06/1 \times \log ([\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2/[\text{VO}^{2+}])$$

avec  $[\text{VO}_2^+] = [\text{VO}^{2+}]$

$$E = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - 0,12.\text{pH}$$

Par continuité du potentiel E à  $\text{pH} = 1,28$  :

$$E^\circ(\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}^{2+}) + 0,12 - 0,18 \times 1,28 = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - 0,12 \times 1,28$$

$$\text{or } E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1,00 \text{ V}$$

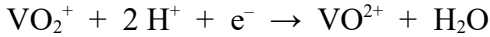
$$E^\circ(\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}^{2+}) = 0,96 \text{ V}$$

**Q6.**

Le milieu est fortement acide.

Réservoir  $V^{+V}/V^{+IV}$  : en milieu très acide, couple A/D :  $VO_2^+ / VO^{2+}$

**C'est le pôle + donc la cathode, il s'y produit une réduction :**

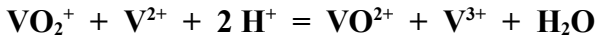


Réservoir  $V^{+III}/V^{+II}$  : en milieu très acide, couple F/H :  $V^{3+} / V^{2+}$

**C'est le pôle – donc l'anode, il s'y produit une oxydation :**

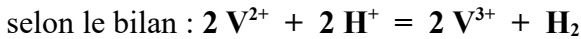
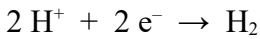


Soit le bilan :

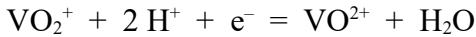


D'après le diagramme E-pH, on remarque que le domaine de  $V^{2+}$  (A) n'est pas joint avec celui de l'eau (entre les traits pointillés).

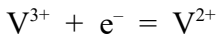
L'eau peut donc oxyder  $V^{2+}$  en  $V^{3+}$ .



**Q7.**



$$E_+ = E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) + 0,06/1 \times \log([VO_2^+].[H^+]^2/[VO^{2+}])$$



$$E_- = E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) + 0,06/1 \times \log([V^{3+}]/[V^{2+}])$$

$$\Delta E = E_+ - E_-$$

$$\Delta E = E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) - E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) + 0,06 \times \log([VO_2^+].[H^+]^2/[VO^{2+}]) - 0,06 \times \log([V^{3+}]/[V^{2+}])$$

$$\Delta E = E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) - E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) - 0,12 \times \text{pH} + 0,06 \times \log(([VO_2^+].[V^{2+}])/([VO^{2+}].[V^{3+}]))$$

Pour améliorer les performances de la pile, c'est à dire avoir une **grande fem**, il faut :

- **optimiser la température** car les  $E^\circ$  ne dépendent que de la température ;
- se placer à **pH faible** ;
- apporter en continu dans le réservoir  $VO_2^+$  et  $V^{2+}$  dont les concentration tendent à décroître car ils sont consommés ;
- éliminer en continu dans le réservoir  $VO^{2+}$  et  $V^{3+}$  dont les concentrations tendent à augmenter car ils sont produits.