

Le diagramme potentiel-pH présenté en **figure 2** positionne les domaines de prédominances des espèces suivantes : le dioxyde de carbone CO_2 , l'acide formique $HCOOH$ et enfin l'ion méthanoate $HCOO^-$. En pointillés sont repérées les frontières correspondant aux couples oxydant-réducteur de l'eau. On prendra à une température de 298 K :

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

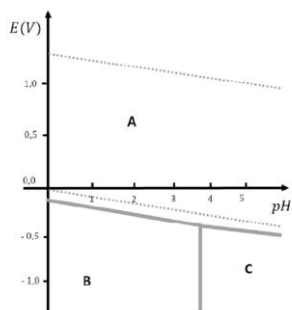


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH de l'acide formique

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration en espèce dissoute : $C_t = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- pression partielle des gaz : $P_{gaz} = P^0 = 1 \text{ bar}$.

Q38. Affecter les espèces dans les domaines repérés **A**, **B** et **C** en détaillant votre raisonnement.

Q39. Déterminer le pK_a du couple acide base $HCOOH/HCOO^-$. Justifier votre réponse.

Q40. Déterminer la pente à la frontière entre les espèces **A** et **B**.

Q41. Quelle est la réaction attendue pour une solution aqueuse d'acide formique de $pH = 2,9$?

On considère l'élément fer sous les formes suivantes : $Fe(s)$, $Fe^{2+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$, $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$.

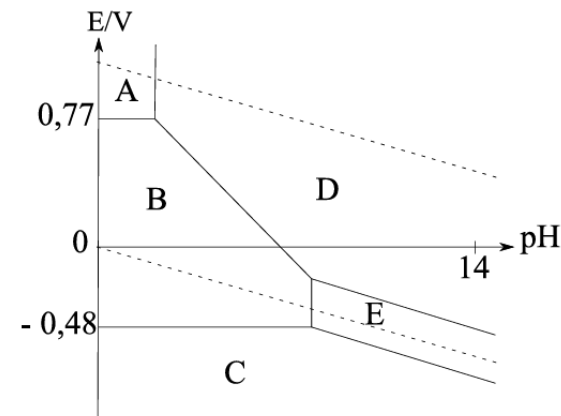


Figure 5 - Diagramme potentiel-pH du fer ;

la concentration choisie en espèce dissoute est de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$;

le diagramme potentiel-pH de l'eau (couples O_2/H_2O et H_2O/H_2) est indiqué en pointillés

Q28. Justifier que les espèces A, B, C, D et E de la **figure 5** sont respectivement Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe , $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$.

Q29. Déterminer le potentiel standard du couple B / C.

Q30. À quelle valeur de pH la frontière entre B et E est-elle positionnée ? $pK_s(Fe(OH)_2) = 15$

Q31. Sur les patinoires, les cages de hockey sont en contact avec la glace.

Quels sont les avantages d'utiliser des cages en acier et non en fer pur ?

Pourquoi vaut-il mieux peindre les cages ?

II Analyse de l'eau captée

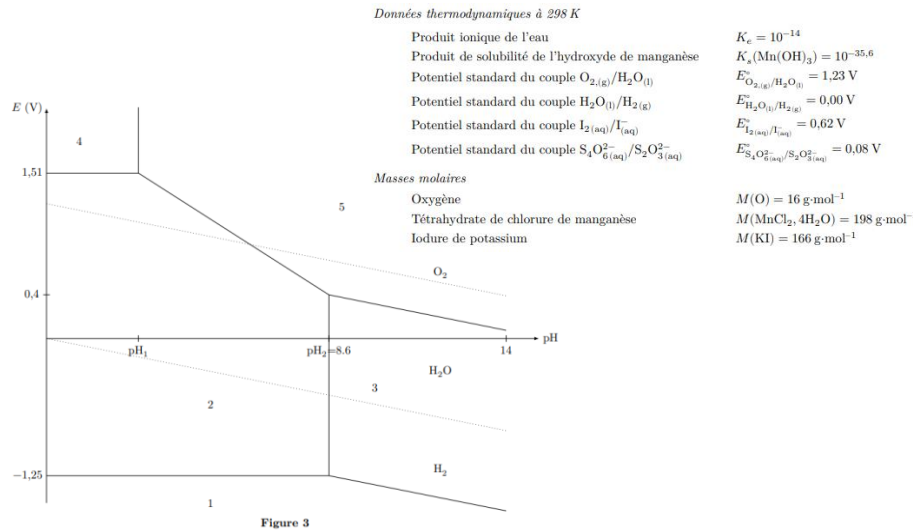
La solubilité du dioxygène O_2 dans l'eau dépend de la valeur de la pression partielle de O_2 au-dessus de l'eau ainsi que de celle de la température. Le dioxygène dissout O_2 est en permanence consommé par les systèmes chimiques et biologiques. La concentration en dioxygène O_2 dissout est un indicateur de qualité de l'eau. Une eau ne peut servir en irrigation que si la concentration massique en dioxygène dissout est supérieure à $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.A – Diagramme E-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K pour une concentration molaire totale en espèces dissoutes de $c_T = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On ne considère que les espèces $Mn_{(s)}$, $Mn_{(aq)}^{2+}$, $Mn_{(aq)}^{3+}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

On superpose le diagramme E-pH de l'eau en pointillé.



Q 8. Associer chaque domaine aux espèces chimiques du manganèse en justifiant.

Q 9. Calculer le pH de début d'apparition du précipité $Mn(OH)_{3(s)}$.

Q 10. Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/H_2(g)$. En déduire les équations des droites $E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}$ et $E_{H_2O_{(l)}/H_2(g)}$. On suppose qu'aux différentes frontières la pression partielle des gaz est égale à 1 bar.

Q 11. Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière séparant le couple $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$.

Q 12. Déduire par lecture graphique, le potentiel standard $E_{Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}}^\circ$ du couple $Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}$.

Q 13. Discuter de la stabilité dans l'eau des espèces dérivant du manganèse en fonction du pH.

1) Donner l'expression générale du potentiel chimique μ_i d'un constituant i à la température T en fonction de son potentiel standard $\mu_i^{0,ref}(T)$ et de son activité a_i . On note R la constante des gaz parfait.	
2) Donner l'expression de l'activité (on note $P^0 = 1\text{bar}$ et $C^0 = 1\text{mol/L}$) : - D'un gaz en fonction de sa pression partielle P_i : - D'un gaz en fonction de sa fraction molaire x_i (on note P_t la pression totale) : - D'un soluté de concentration C_i : - D'un liquide seul dans sa phase :	
3) Soit un milieu réactionnel, on note n_i le nombre de moles du constituant i et μ_i son potentiel chimique. Exprimer l'enthalpie libre G du système en fonction de n_i et μ_i .	
4) Donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$: - En fonction des potentiels chimiques μ_i des constituants i de la réaction (on note ν_i le coefficient stœchiométrique algébrisé associé) - En fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ et du quotient réactionnel Q - En fonction de Q et de la constante d'équilibre $K^0(T)$	
5) Donner la relation entre $\Delta_r G^0$ et $K^0(T)$	
6) Si une réaction se déroule dans le sens 1 : - Quel est le signe de $\Delta_r G$? - Quel est l'inégalité entre Q et $K^0(T)$? - Quel est le signe de $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$?	
7) Relier $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.	

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ On donne l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à 700K : $\Delta_r G^0(700K) = 70\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On donne la constante des gaz parfait $R = 10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 8) Exprimer puis calculer la constante d'équilibre $K^0(T)$. On donne $e^{-10} \approx 5 \times 10^{-5}$ 9) Le système initial est constitué d'un mélange stœchiométrique des réactifs et produits sous une pression totale de 10 bar. Dans quel sens évolue la transformation ?													
On considère la réaction suivante à 400K : $C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>$\Delta_f H^0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$</th> <th>$S_m^0(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$C_2H_4(g)$</td> <td>50</td> <td>300</td> </tr> <tr> <td>$H_2O(g)$</td> <td>-250</td> <td>200</td> </tr> <tr> <td>$C_2H_5OH(g)$</td> <td>-250</td> <td>300</td> </tr> </tbody> </table>	Composé	$\Delta_f H^0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^0(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_2H_4(g)$	50	300	$H_2O(g)$	-250	200	$C_2H_5OH(g)$	-250	300	
Composé	$\Delta_f H^0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^0(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$											
$C_2H_4(g)$	50	300											
$H_2O(g)$	-250	200											
$C_2H_5OH(g)$	-250	300											
1) Calculer l'enthalpie standard de réaction et commenter													
2) Calculer l'entropie standard de réaction et commenter													
3) Calculer la constante d'équilibre à 400K, on donne $e^{-30/4} \approx 5 \times 10^{-4}$													
4) Quel est le sens de la réaction si la pression partielle de chaque réactif est de 0,1bar et que celle du produit est de 1bar													