2006/09 National EXERCICE I. COMME UN POISSON DANS L'EAU (6,5 points)
CALCULATRICE INTERDITE

L'aquariophilie est une passion qui touche de plus en plus d'amateurs mais aussi de néophytes. De nombreux facteurs peuvent contribuer à un déséquilibre dangereux pour la vie et la santé des poissons. Il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la qualité de l'eau.
Le pH de l'eau est la première grandeur qu'il faut mesurer, au moins une fois par semaine, et ajuster éventuellement. En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide (c'est le cas des poissons d'Amazonie comme les Néons ou les Tétras), d'autres dans un milieu basique (c'est le cas des poissons d'Amérique Centrale comme les Platy et les Molly). Aucun de ces poissons ne tolère une trop forte teneur en ions ammonium (NH_4^+) ou en ions nitrite (NO_2^-) : le cycle de l'azote doit donc être surveillé en évitant soigneusement la surpopulation de l'aquarium et l'excès de nourriture.
D'après "Poissons et aquariums" - Édition Larousse

L'exercice suivant est destiné à préciser certains points de ce texte. On étudie d'abord un produit commercial utilisé pour diminuer le pH de l'eau de l'aquarium ; on s'intéresse ensuite à la formation des ions ammonium.

Les parties 1. et 2. sont indépendantes.

- Certaines aides au calcul peuvent comporter des résultats ne correspondant pas au calcul à effectuer.
- Le logarithme décimal est noté lg.

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

*Sur l'étiquette du produit on peut lire que la solution commerciale S_0 est constituée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$ (aq)) mais aucune concentration n'est indiquée. La transformation conduisant à l'acide chlorhydrique étant totale, la concentration c_0 de la solution commerciale est égale à la concentration en ions H_3O^+. On cherche à déterminer cette concentration en faisant un titrage pH-métrique. Pour cela on dilue 50 fois la solution commerciale et on procède au titrage d'un volume V_A = 20,0 mL de la solution diluée S_A à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S_B (Na^+(aq) + HO^- (aq)) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On obtient la courbe de la **figure 1**. On a également fait apparaître la courbe représentant la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé.*

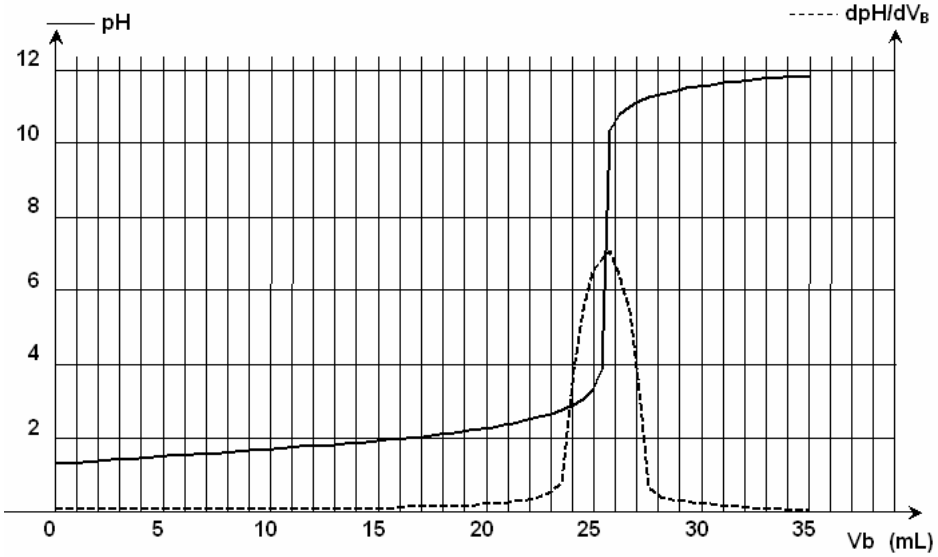


Figure 1 : Titrage de la solution commerciale diluée par la soude

Aide au calcul :

$lg\ 8 \approx 0{,}9$ $\qquad$ $lg\ 5 \approx 0{,}7$
$10^{6,4} = 2{,}5 \times 10^6$ $\qquad$ $10^{-6,4} \approx 4{,}0 \times 10^{-7}$

1.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

1.2. Équivalence

1.2.1. Définir l'équivalence.

1.2.2. En déduire la valeur de la concentration des ions oxonium dans la solution diluée S_A.

1.2.3. Montrer que dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium $[H_3O^+]$ est **voisine** de 2,5 mol.L^{-1} . *Cette valeur sera utilisée pour la suite de l'exercice.*

1.3. *On désire diminuer le pH de l'eau de l'aquarium et l'amener à une valeur proche de 6 alors qu'il était initialement égal à 7. Sur le mode d'emploi du fabricant on peut lire qu'il faut verser, en une fois, 20 mL de la solution commerciale dans 100 L d'eau. Pour simplifier le calcul, on considérera que le volume final reste égal à 100 L.*
Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ ?

1.4. *L'eau étant toujours plus ou moins calcaire, elle contient des ions hydrogénocarbonate ($HCO_3^-(aq)$) dont il faut tenir compte. Les ions H_3O^+ introduits vont, en effet, réagir avec ces ions.*
L'équation associée à la réaction considérée est la suivante :

$$HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+ = CO_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(\ell) \quad (\text{réaction 1})$$

1.4.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction 1 en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques présentes.

1.4.2. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple :

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

Déterminer sa valeur numérique.
Donnée : $K_A = 10^{-6,4}$

1.5. *L'eau utilisée pour l'aquarium est très calcaire. Dans cette eau, les concentrations molaires initiales des espèces mises en jeu dans la réaction 1 sont telles que le quotient de réaction initial de cette réaction vaut : $Q_{r,i} = 5,0$.*

1.5.1. En utilisant le critère d'évolution spontanée, montrer que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire.

1.5.2. Le *pH* final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au *pH* calculé à la question 1.3. ?

1.5.3. *Dans la notice du fabricant on trouve la phrase suivante : "Assurez-vous par des tests réguliers que votre eau est suffisamment calcaire car sinon il pourrait y avoir des risques de chutes acides ".* Expliquer.

2. Étude de la formation des ions ammonium.

L'urée, de formule $(NH_2)_2CO$, est un polluant de l'aquarium. Elle est contenue dans les déjections de certains poissons et conduit, au cours d'une réaction lente, à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions cyanate OCN^- selon l'équation :

$$(NH_2)_2CO\,(aq) = NH_4^+\,(aq) + OCN^-\,(aq) \quad (\text{réaction 2})$$

L'étude de la cinétique de cette réaction 2 peut être réalisée par conductimétrie. Pour cela on prépare un volume V = 100,0 mL d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à c = 0,020 mol.L^{-1} et on suit sa décomposition en la maintenant dans un bain marie à 45 °C. À différentes dates, on mesure la conductivité de la solution.
La conductivité σ de cette solution peut s'exprimer en fonction des concentrations des espèces ioniques en solution et des conductivités molaires ioniques (les ions H_3O^+ et HO^- (aq) sont en très faible quantité et pourront ne pas être pris en compte). On a donc la relation suivante :

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

2.1. Montrer que la concentration de la solution en ions NH_4^+ (aq) peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

2.2. Évolution du système chimique

2.2.1. Compléter littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système, figurant **EN ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE À LA COPIE.**

2.2.2. En déduire la relation, à chaque instant, entre la concentration en ions NH_4^+ (aq) en solution et l'avancement de la réaction.

2.2.3. Calculer l'avancement maximal x_{max}.

2.3. *On peut ainsi représenter l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps (voir **figure 2 EN ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE À LA COPIE).***
En déduire le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date t = 110 min.

2.4. *La vitesse volumique de réaction est donnée par la relation : $v(t) = \frac{1}{V}(\frac{dx}{dt})$ où x est l'avancement de la réaction à l'instant de date t et V le volume de la solution.*
Décrire, en utilisant la courbe précédente, l'évolution de cette vitesse.

2.5. *En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale : $[NH_4^+]_f = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} .*
Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation. Cette transformation est-elle totale ?

2.6. Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

2.7. *Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27 °C.* Tracer sur la **figure 2 EN ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE**, l'allure de la courbe précédente à cette température.

2.8. *Les ions ammonium finissent par se transformer en ions nitrate dont l'accumulation risque de compromettre la vie des poissons. Ces derniers ions constituent un aliment essentiel pour les plantes vertes de l'aquarium.* Expliquer pourquoi dans les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être "bien planté".

ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE À LA COPIE

2. Étude de la formation des ions ammonium.

Tableau d'évolution du système chimique

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

Figure 2 : Cinétique de la décomposition de l'urée.

