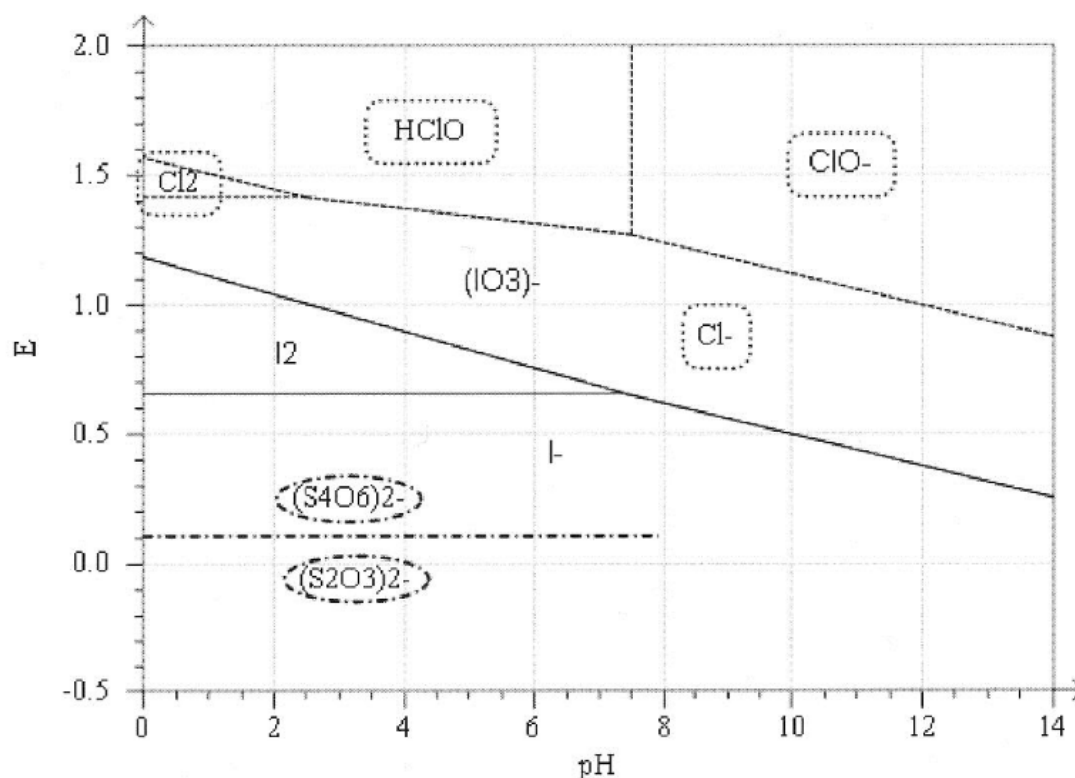


Sujet 1

I Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^- . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial. Pour cela, on s'appuie sur les diagrammes potentiel-pH superposés suivants :



Propriétés de certaines espèces : le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue. Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole expérimental :

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+, I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration connue C_1 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par la décoloration de la solution.

- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?
- 2) Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?
- 3) Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

- 4) Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.
- 5) Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init} , V_{eq} et C_1 .

Sujet 2

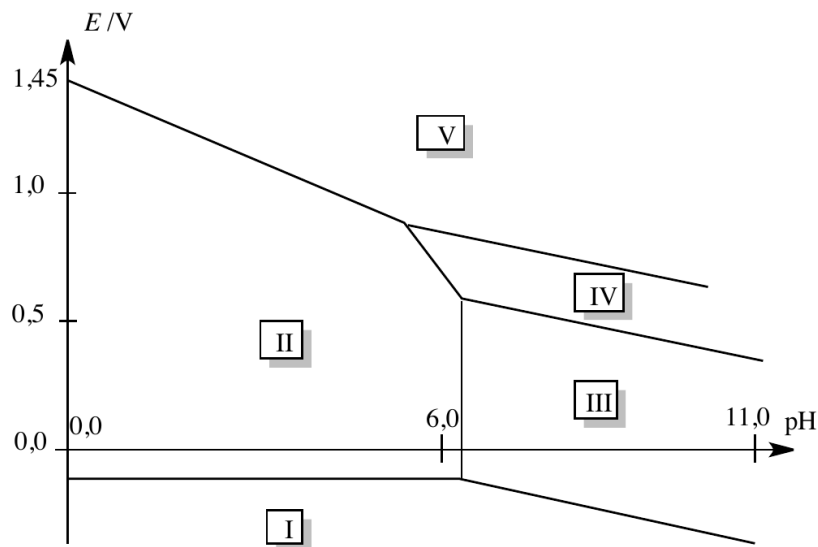
I Diagramme potentiel-pH du plomb

Données à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 :

couple	E° / V
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	0,00

On donne le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, la concentration de tracé étant de $c_{\text{tra}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

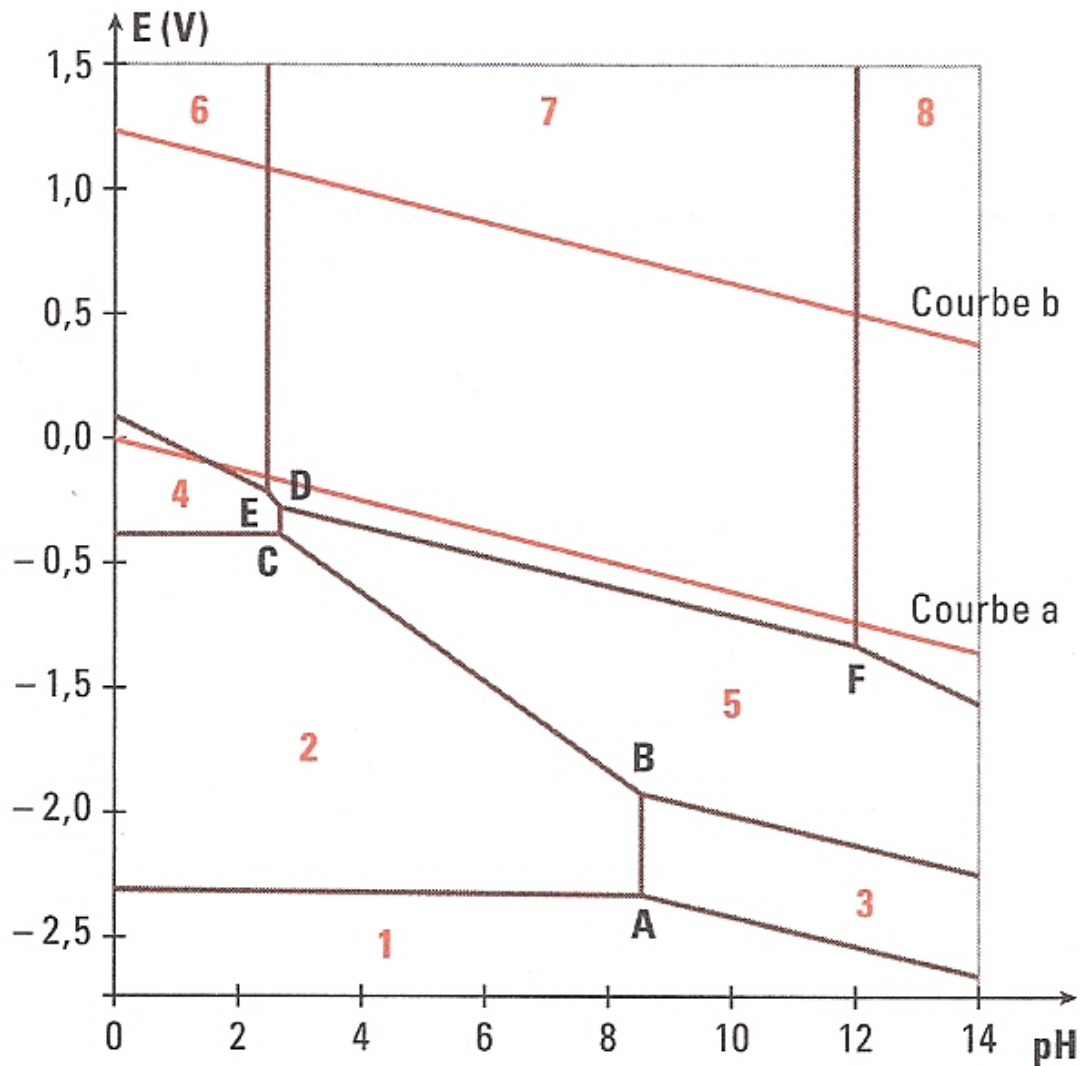


- 1) Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.
- 2) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO_2 et Pb^{2+} .
- 3) Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1,0 \text{ bar}$.
- 4) Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.
- 5) Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

Sujet 3

I Diagramme E-pH du titane

Le diagramme simplifié E-pH du titane a été tracé pour une concentration en titane dissous égale à c en mol/L. On ne tient compte que des espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} et HTiO_3^- ainsi que des solides suivants : Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ et $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Les courbes a et b correspondent aux couples de l'eau. La concentration c de titane dissout par litre en l'absence de métal vaut : $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.



- 1) Montrer, en écrivant les transferts de protons, que $\text{TiO}(\text{OH})_2$ est une espèce amphotère.
- 2) Attribuer l'espèce chimique qui convient à chacun des domaines de ce diagramme.

On considère la précipitation de $\text{Ti}(\text{OH})_2$.

- 3) Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions Ti^{2+} .
- 4) Comment nomme-t-on la réaction inverse ?
- 5) Définir la constante de solubilité K_s du composé.
- 6) Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de K_s .

- 7) Dédurre des valeurs du diagramme la valeur de K_s .
- 8) Le titane est-il un métal stable dans l'eau ? Justifier brièvement la réponse