

## Sujet 1 – corrigé

## I Déphosphatation des eaux

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient différents procédés sont mis en oeuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$ .

Un effluent aqueux contient une concentration totale en phosphore  $C_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et une concentration totale  $C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 15 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'azote. Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,2.

On introduit, sans modification de volume, du chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$ , sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  en struvite.

**Données :** (à 25 °C)

◇ Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

◇ Constantes d'acidité

▷  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- : K_{a1} = 10^{-2,1}$  ;

▷  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} : K_{a2} = 10^{-7,2}$  ;

▷  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-} : K_{a3} = 10^{-12,4}$  ;

▷  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 : K_{a4} = 10^{-9,2}$

◇ Equilibre de dissolution de la struvite :  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+$  ;

Produit de solubilité de la struvite :  $K_s = 10^{-11}$

◇ Masse molaire du chlorure de magnésium :  $M(\text{MgCl}_2) = 95 \text{ g/mol}$

- 1) A quelle condition sur la concentration initiale en  $\text{Mg}^{2+}$  observe-t-on la précipitation de la struvite ? En déduire la masse minimale  $m_{\min}$  de chlorure de magnésium que l'on doit introduire dans  $5 \text{ m}^3$  d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.

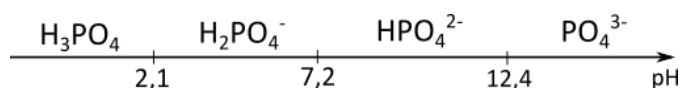
## Réponse

La condition limite de précipitation de la struvite s'écrit

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+] = K_s \Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+]}$$

Comme  $\text{pH} = \text{p}K_{a4}$ ,  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = \frac{C_N}{2} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

Pour déterminer  $[\text{PO}_4^{3-}]$ , on peut construire le diagramme de prédominance des espèces phosphorées :



Le pH étant de 9,2, l'espèce prédominante est  $\text{HPO}_4^{2-}$ . On peut donc faire l'hypothèse  $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx C_P$ . On a alors

$$\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 9,2 - 12,4 \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-3,2} C_P = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

On obtient alors

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{10^{-11}}{2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 7,5 \cdot 10^{-3}} = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Il s'agit de la concentration minimale à introduire pour que la précipitation commence. Dans  $V = 5 \text{ m}^3$  d'effluent cela correspond à une quantité de matière de chlorure de magnésium introduite  $n_{\text{MgCl}_2} = n_{\text{Mg}^{2+}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot 5000 = 27 \text{ mol}$ , soit une masse  $m_{\text{MgCl}_2} = 27 \cdot 95 = 2565 \text{ g} = 2,6 \text{ kg}$ .



## Sujet 2 – corrigé

## I Pile à combustible à oxyde solide

écrit PT 2015

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma de la Figure 24.1

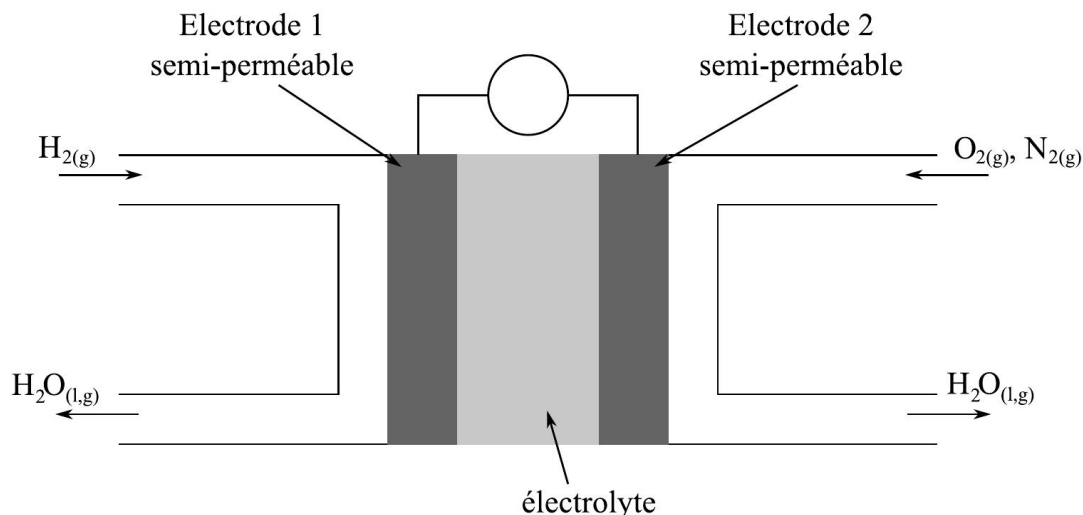


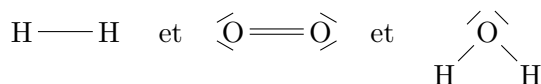
FIGURE 24.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints, alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

- 1) Indiquer la position des atomes constitutifs des réactifs et du produit dans le tableau périodique. En déduire leur nombre d'électrons de valence et ainsi les schémas de LEWIS des trois molécules.

## Réponse

L'hydrogène est dans la première ligne, première colonne donc 1 électron de valence et respecte la règle du duet ; l'oxygène deuxième ligne, 16<sup>e</sup> colonne donc 6 électrons de valence et respecte la règle de l'octet. Ainsi,



- 2) À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

## Réponse

Au niveau de l'électrode 1, il y a arrivée de dihydrogène, un réducteur, et départ d'eau, l'oxydant associé : il y a donc **oxydation du dihydrogène**, et **l'électrode 1 est l'anode**. Réciproquement à l'électrode 2 il y a arrivée de dioxygène, un oxydant, et départ d'eau qui est le réducteur associé : il y a donc **réduction du dioxygène**, et **l'électrode 2 est la cathode**. Ainsi, les électrons traversent la pile de l'électrode 1 vers l'électrode 2.



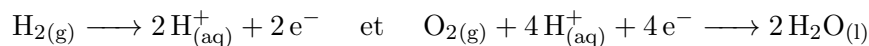
- 3) Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

---

**Réponse**


---

D'après la question précédente,


**Remarque 24.1 : Signe des demi-équations**

Il n'est jamais faux d'écrire les demi-équations avec des signes « = », mais comme la pile débite on suppose qu'on s'intéresse au sens de fonctionnement ; on peut insister sur la transformation avec une flèche.



- 4) Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

---

**Réponse**


---

Parmi les espèces en présence, c'est le **dihydrogène** qui est oxydé, c'est donc lui le combustible.



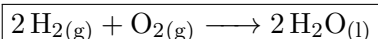
- 5) En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

---

**Réponse**


---

En combinant les demi-équations :



Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

- 6) Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.

---

**Réponse**


---

La masse molaire du dihydrogène est  $M_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; la quantité de matière nécessaire pour parcourir 250 km est donc

$$n = \frac{m}{M} = 750 \text{ mol}$$

Or, gaz parfait donc

$$V = \frac{nRT}{P} \Leftrightarrow V = 1,8 \times 10^4 \text{ L}$$



- 7) Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

---

**Réponse**


---

Le gros avantage de la pile à combustible est qu'elle ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. L'inconvénient majeur de la pile envisagée ici est bien sûr la production et le stockage du dihydrogène, qui est un gaz très explosif.


**Remarque 24.2 : Remarque**

Le stockage du dihydrogène pour les piles à combustible est un domaine de recherche très actif. Il est a priori produit par électrolyse de l'eau (i.e. l'inverse de la réaction ayant lieu dans la pile), l'énergie nécessaire à l'électrolyse pouvant venir d'une source d'énergie propre. Il est ensuite stocké selon différentes modalités : bouteille de gaz ou de liquide, stockage dans des hydrures métalliques solides, etc. Voir la page Wikipédia « Pile à combustible » pour plus d'informations.



## Sujet 3 – corrigé

## I Précipitation du sulfure de zinc

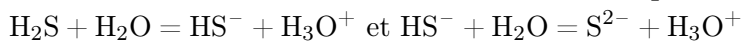
Le sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  en solution aqueuse est un diacide faible. On donne :

◇ couple  $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$  :  $pK_{a1} = 7$

◇ couple  $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$  :  $pK_{a2} = 13$ .

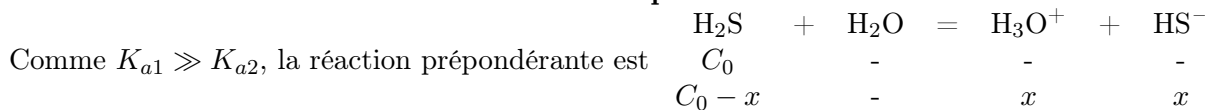
- 1) Écrire les deux réactions associées aux constantes d'acidité des deux couples. Tracer le diagramme de prédominance.

**Réponse**



- 2) Déterminer le pH d'une solution de  $\text{H}_2\text{S}$  de concentration  $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Réponse**



Comme  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , la réaction prépondérante est

Hyp : réaction peu avancée :  $C_0 \gg x$

Néglige autoprotolyse de l'eau :  $x \gg 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D'après la loi d'action de masse,

$$K_{a1} = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = 10^{-4.5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; \boxed{\text{pH} = 4,5}$$

On a bien  $\text{pH} < pK_{a1} - 1$  donc il y a bien prédominance de  $\text{H}_2\text{S}$ .

On a bien  $\text{pH} < 6,5$  donc on peut négliger les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  produits par autoprotolyse de l'eau.



- 3) En faisant barboter du sulfure de dihydrogène dans l'eau, on réalise une solution saturée. La concentration dissoute est alors constante quelle que soit la valeur du pH :

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{dissout}} = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \forall \text{pH}$$

On fait varier le pH par ajout d'acide ou de base forte. On supposera le volume  $V$  de la solution constante. Exprimer  $\log[\text{S}^{2-}]$  en fonction du pH.

**Réponse**

D'après la loi d'action de masse

$$K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

On en déduit

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{soit} \quad \boxed{\log[\text{S}^{2-}] = -21 + 2\text{pH}}$$

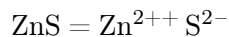


- 4) L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  précipite en présence d'ion sulfure pour former du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  de  $pK_s = 22$ . On ajoute des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en concentration  $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à la solution précédente. Déterminer le pH de début de précipitation. On considère que l'ion a totalement précipité lorsque sa concentration atteint un centième de sa concentration initiale. Déterminer le pH de fin de précipitation.

---

**Réponse**

---



Lorsque le solide existe, on peut appliquer la loi d'action de masse

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] \quad \text{soit} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

On en déduit l'expression du pH, lorsque le solide existe,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (-pK_s + 21 - \log [\text{Zn}^{2+}])$$

Au pH de début de précipitation, il existe un grain de solide et  $[\text{Zn}^{2+}] \approx 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On a alors

$$\boxed{\text{pH} = 0,5}.$$

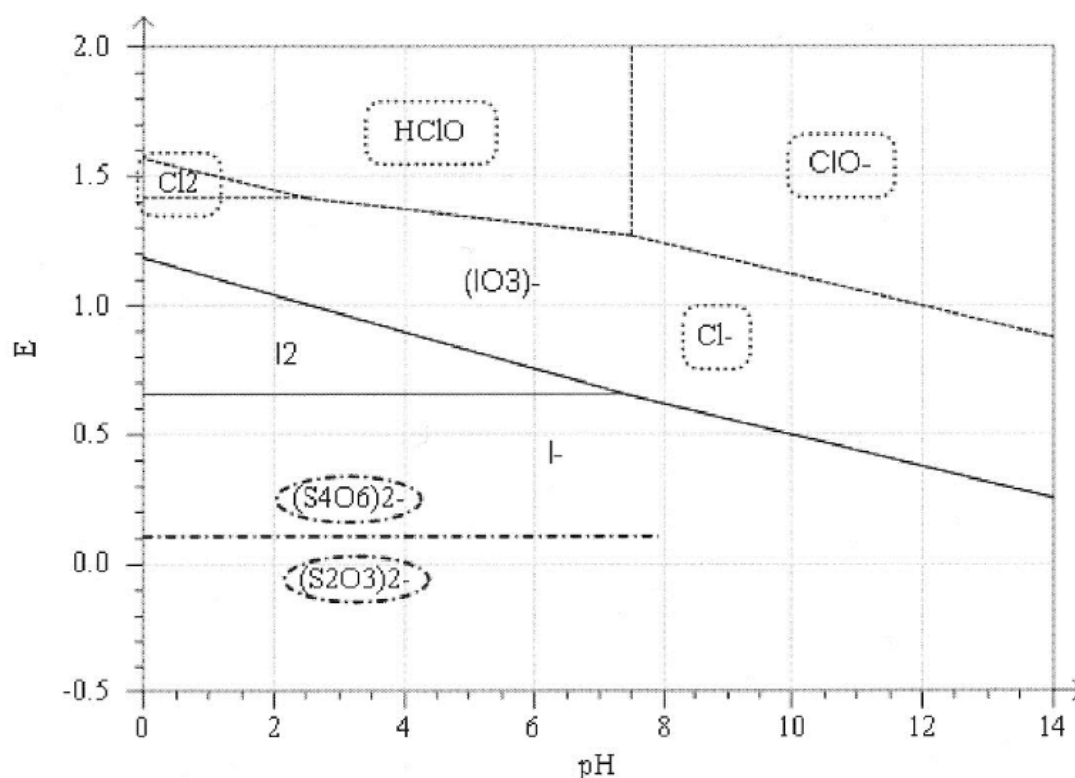
À la fin d'existence du solide,  $[\text{Zn}^{2+}] \approx 1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit  $\boxed{\text{pH} = 1,5}$ .



## Sujet 4 – corrigé

## 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.

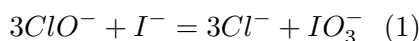
Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+, S_2O_3^{2-}$ ) 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 ?

## Réponse

$ClO^-$  et  $I^-$  ayant des domaines disjoints, ils réagissent totalement selon



(Ecrire les demi-équations pour l'établir).

Le but étant de doser  $ClO^-$ , on fait en sorte qu'il soit le réactif limitant.



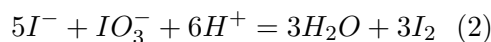
- 2) Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

---

**Réponse**

---

En milieu acide,  $I^-$  et  $IO_3^-$  ont des domaines disjoints, ils réagissent totalement selon



Ecrire les deux demi-équations pour l'établir.



- 3) Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

---

**Réponse**

---

En milieu acide,  $ClO^-$  devient  $HClO$  qui a un domaine disjoint avec  $Cl^-$ , ce qui donne du  $Cl_2$  gaz toxique.



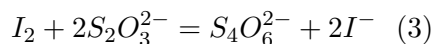
- 4) Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

---

**Réponse**

---

Le diiode formé est dosé par le thiosulfate selon la réaction



Les domaines du diiode et du thiosulfate sont disjoints en milieu acide, cette réaction de titrage est donc bien totale.



- 5) Déterminer la concentration  $C_0$  en fonction de  $V_{init}$ ,  $V_{eq}$  et  $C_1$ .

---

**Réponse**

---

L'exploitation des 3 équations de réaction successives donne

$$(1) \quad n(IO_3^-) = \frac{C_0 V_{init}}{3 \times 100}$$

puis

$$(2) \quad n(I_2) = 3n(IO_3^-) = \frac{C_0 V_{init}}{100}$$

et enfin

$$(3) \quad n(I_2) = \frac{C_1 V_{eq}}{2}$$

On en déduit

$$C_0 = \frac{50C_1 V_{eq}}{V_{init}}$$





## Sujet 5 – corrigé

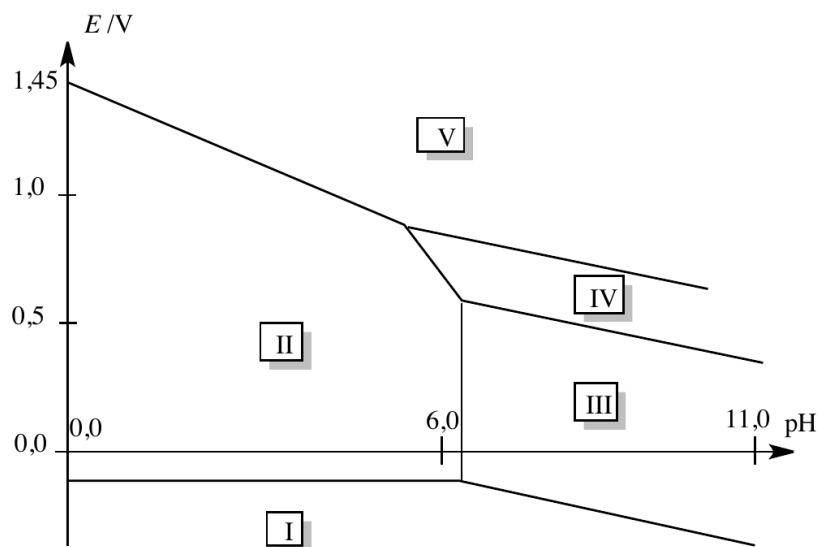
## I Diagramme potentiel-pH du plomb

Données à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 :

couple	$E^\circ / \text{V}$
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$	-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  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ .

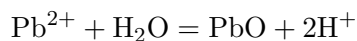
## Réponse

On commence par calculer les nombres d'oxydation du plomb dans ces différentes espèces :

- ◇  $\text{Pb}^{2+}$  : +II
- ◇  $\text{Pb}$  : 0
- ◇  $\text{PbO}$  : +II
- ◇  $\text{PbO}_2$  : +IV
- ◇  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  : 8/3

**I/) 0.1 Remarque.** Le fait que le nombre d'oxydation ne soit pas entier signifie que les atomes de plomb dans  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  n'ont pas tous le même nombre d'oxydation : certains ont +II et d'autre +IV.

On classe dans le diagramme les espèces par ordre croissant de nombre d'oxydation du bas en haut. Pour le cas d'égalité, l'espèce acide est à gauche et l'espèce basique à droite :



- ◇ I : Pb
- ◇ II :  $\text{Pb}^{2+}$
- ◇ III : PbO

◇ IV :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$

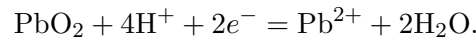
◇ V :  $\text{PbO}_2$



- 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  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Réponse**

On s'intéresse à la frontière entre les zone II et V où la demi-équation red-ox est :



la formule de Nernst associée est :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right).$$

Sur la frontière :

$$E = E^0 - 0,03 \log c_{\text{tra}} - 0,12\text{pH} = E^0 - 0,12\text{pH}.$$

Par lecture graphique à  $\text{pH}=0$ , le potentiel standard de ce couple est donc :

$$E^0 = 1,45\text{V}.$$

L'équation de la pente est alors :

$$-0,12\text{pH/V}.$$

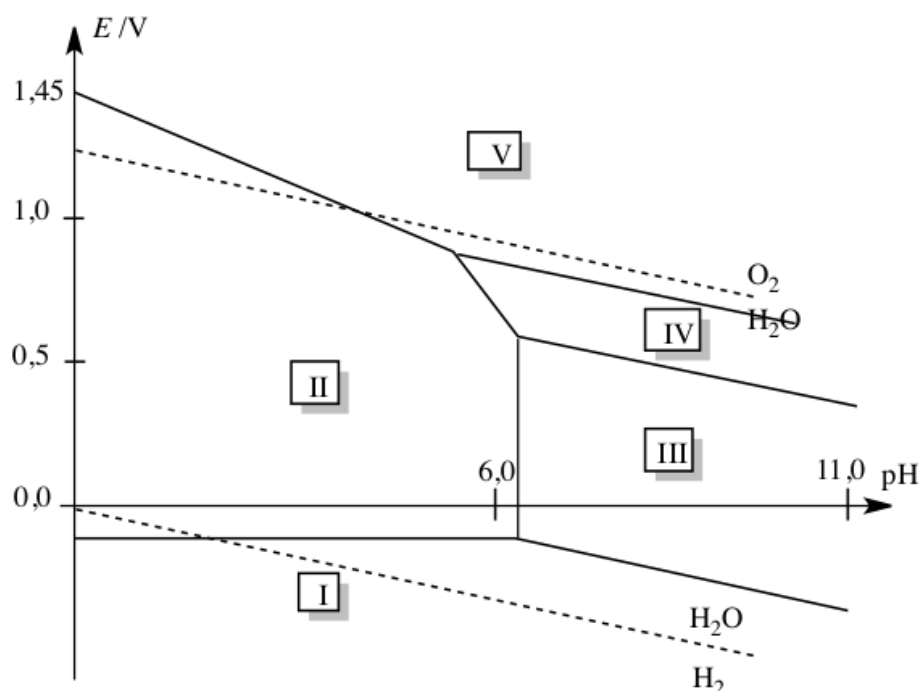


- 3) Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé  $p_{\text{tra}} = 1,0$  bar.

**Réponse**

Les frontières de l'eau sont :

$$E = 0,00 - 0,06\text{pH/V} \quad ; \quad E = 1,23 - 0,06\text{pH/V}.$$



- 4) Que peut-on dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.

---

**Réponse**

---

Pour des pH faible (environ  $< 3$ ), le plomb et l'eau n'ont pas de zone de stabilité commune : l'eau va donc réagir avec le plomb pour former des ions plomb II et du dihydrogène.

Pour des pH plus élevés (environ  $> 3$ ), il existe une zone de stabilité commune pour l'eau et le plomb : il est donc stable dans l'eau pour ces pH.

**I/) 0.2 Remarque.** On peut calculer cette valeur de pH limite. Si on applique la formule de Nernst sur la frontière entre les zones I et II :

$$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}(s) \quad \Rightarrow \quad E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log c_{\text{tra}} = -0,13\text{V}.$$

Le pH où cette droite horizontale coupe la droite oblique du couple  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  est 2,2.



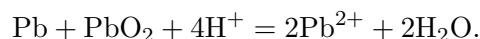
- 5) Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

---

**Réponse**

---

Le plomb et le dioxyde de plomb ont des domaines de stabilités disjoints. Ils vont donc réagir ensemble :



Il s'agit d'une réaction de médiamutation.

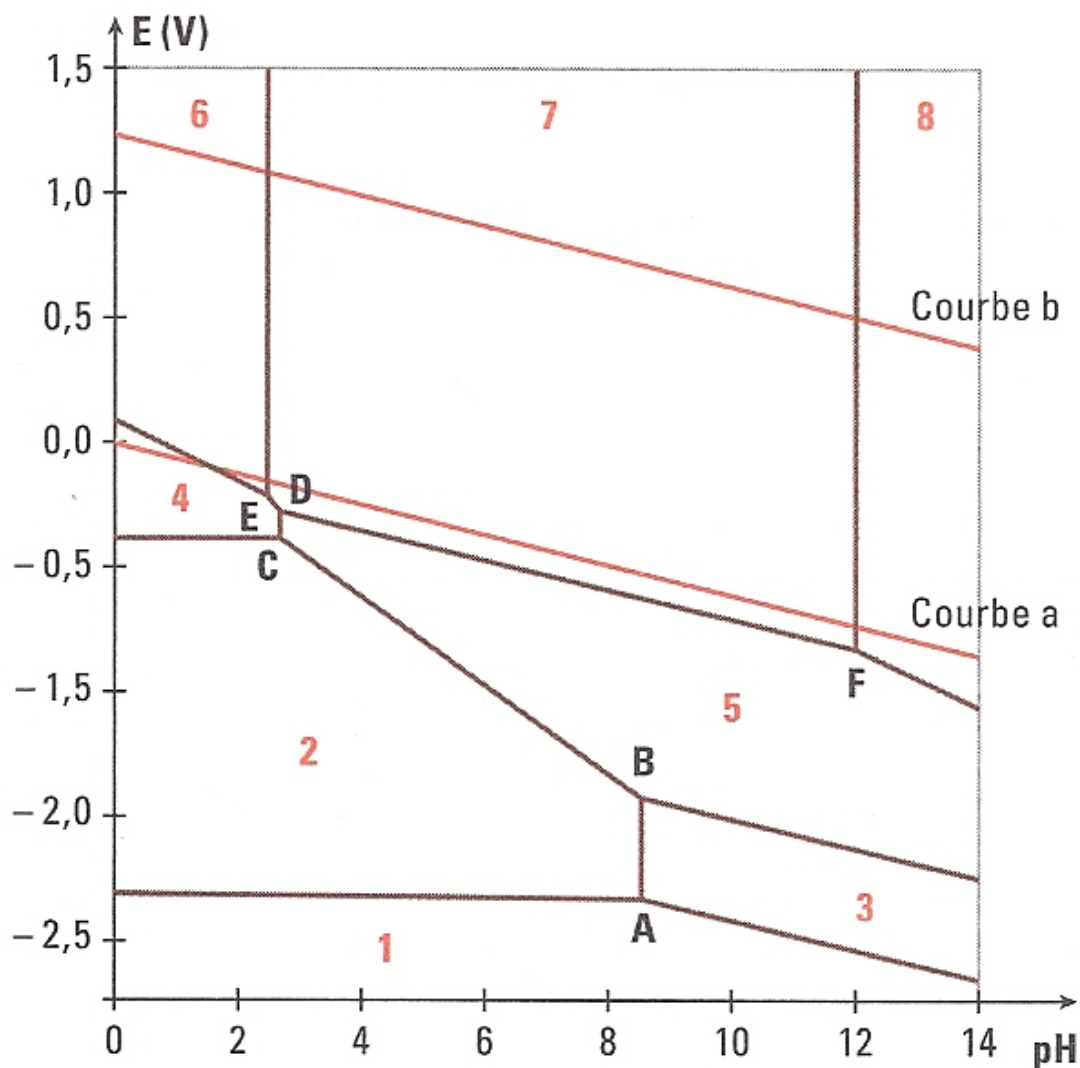




## Sujet 6 – corrigé

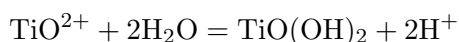
## I Diagramme E-pH du titane

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 :  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  et  $\text{HTiO}_3^-$  ainsi que des solides suivants :  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  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 :  $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

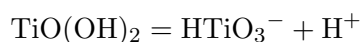


- 1) Montrer, en écrivant les transferts de protons, que  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  est une espèce amphotère.

**Réponse**



$\text{TiO}(\text{OH})_2$  est ici une base : il est capable de capter un  $\text{H}^+$ , il se situera donc à droite de  $\text{TiO}^{2+}$  sur le diagramme potentiel pH.



$\text{TiO}(\text{OH})_2$  est ici un acide : il est capable de libérer un  $\text{H}^+$  : il se situera donc à gauche de  $\text{HTiO}_3^-$  sur le diagramme potentiel pH

$\text{TiO}(\text{OH})_2$  est donc une espèce amphotère : à la fois acide et base, il se situera entre  $\text{TiO}^{2+}$  et  $\text{HTiO}_3^-$  sur le diagramme potentiel-pH.



2) Attribuer l'espèce chimique qui convient à chacun des domaines de ce diagramme.

**Réponse**

Les nombres d'oxydation du titane sont :

- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}^{2+}) = \text{II}$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}^{3+}) = \text{III}$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}) = 0$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{TiO}^{2+}) = \text{IV}$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{HTiO}_3^-) = \text{IV}$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}(\text{OH})_2) = \text{II}$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{Ti}(\text{OH})_3) = \text{III}$
- ◇  $\text{no}(\text{Ti} \in \text{TiO}(\text{OH})_2) = \text{IV}$ .

Les espèce acide sont à gauche et les basiques à droite :

- ◇ 1 : Ti
- ◇ 2 :  $\text{Ti}^{2+}$
- ◇ 3 :  $\text{Ti}(\text{OH})_2$
- ◇ 4 :  $\text{Ti}^{3+}$
- ◇ 5 :  $\text{Ti}(\text{OH})_3$
- ◇ 6 :  $\text{TiO}^{2+}$
- ◇ 7 :  $\text{Ti}(\text{OH})_2$
- ◇ 8 :  $\text{HTiO}_3^-$

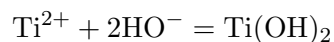


On considère la précipitation de  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ .

3) Écrire l'équation de cette précipitation à partir des ions  $\text{Ti}^{2+}$ .

**Réponse**

Le nombre d'oxydation ne doit pas changer : 2 réagit avec  $\text{HO}^-$  pour donner 3 :



4) Comment nomme-t-on la réaction inverse ?

**Réponse**

dissolution



5) Définir la constante de solubilité  $K_s$  du composé.

**Réponse**

$$K_s = [\text{Ti}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{à l'équilibre}$$



- 6) Donner l'expression du pH d'apparition du solide en fonction de  $K_s$ .

**Réponse**

Le quotient de réaction de la réaction de précipitation juste avant l'apparition du précipité :

$$Q_{r,i} = c[\text{OH}^-]^2 = c \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2} = c \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2}$$

Il y a alors apparition du précipité si

$$Q_{r,i} > K_s \quad \Rightarrow \quad c \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2} > K_s \quad \Rightarrow \quad \text{pH}_{\min} = \frac{1}{2} \log \left( \frac{c}{K_s K_e^2} \right)$$



- 7) Déduire des valeurs du diagramme la valeur de  $K_s$ .

**Réponse**

Par lecture graphique

$$\text{pH}_{\min} = 8,5 \quad \Rightarrow \quad K_s = 10^{-17}$$



- 8) Le titane est-il un métal stable dans l'eau ? Justifier brièvement la réponse

**Réponse**

Non il réagit avec  $\text{H}_2\text{O}$  car leur domaines sont disjoints de plus de 0,2V.

