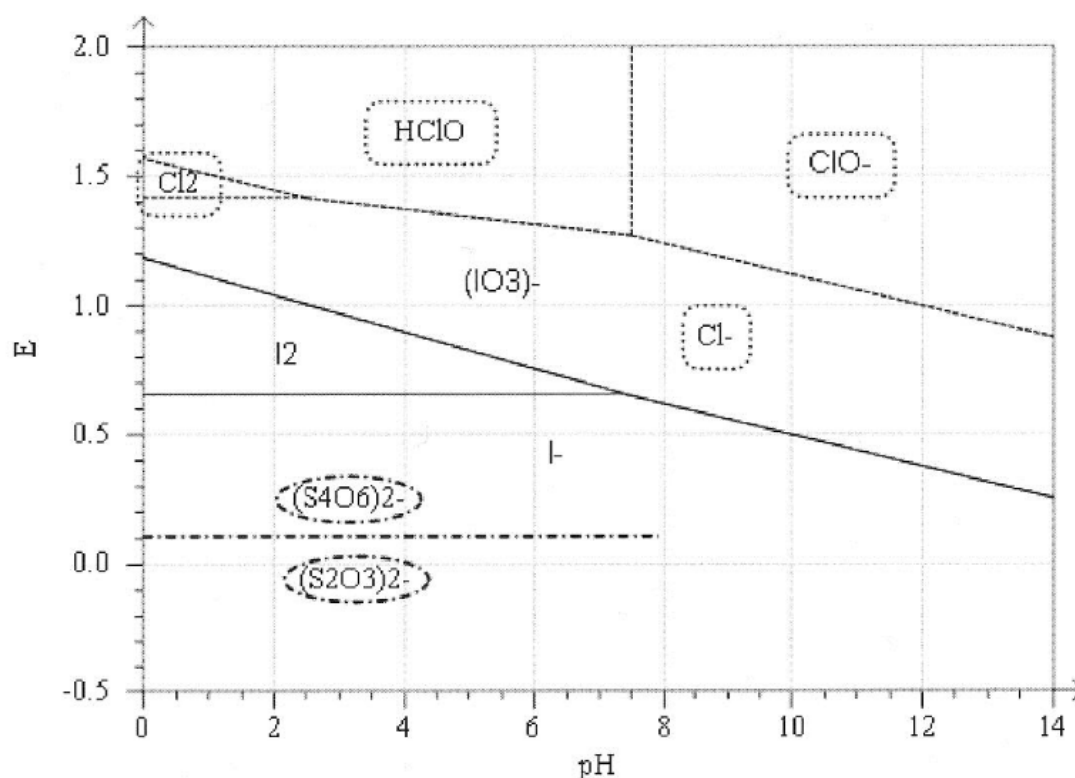


## Sujet 1 – corrigé

## 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.

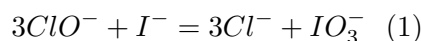
Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

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).

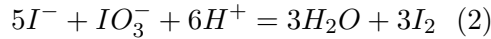
Le but étant de doser  $ClO^-$ , on fait en sorte qu'il soit le réactif limitant.



- 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**

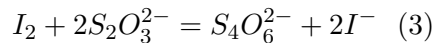
En milieu acide,  $ClO^-$  devient  $HClO$  qui a un domaine disjoint avec  $Cl^-$ , ce qui donne du  $Cl_2$  gaz toxique.



- 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 2 – corrigé

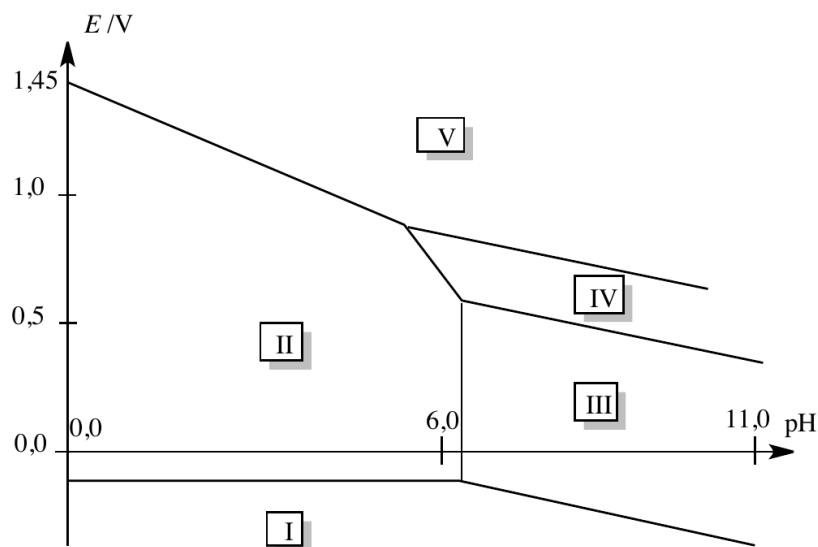
## I Diagramme potentiel-pH du plomb

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  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ .

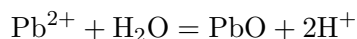
## Réponse

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 :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$

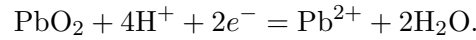
◇ V :  $\text{PbO}_2$



- 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 :

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

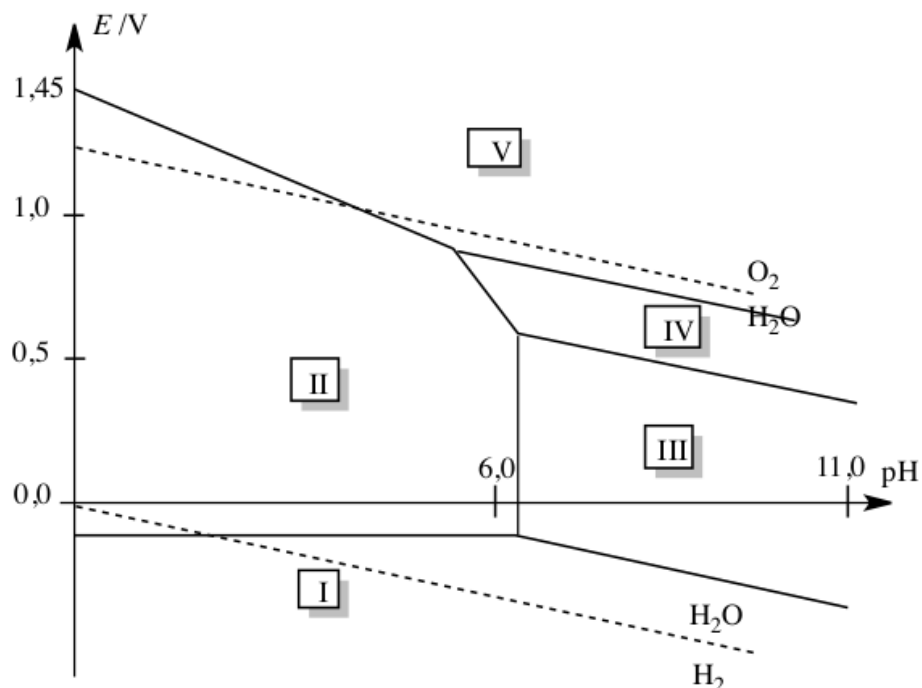


- 3) Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé  $p_{\text{tra}} = 1,0$  bar.

**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.



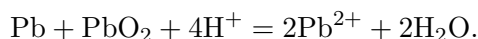
- 5) Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

---

**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.

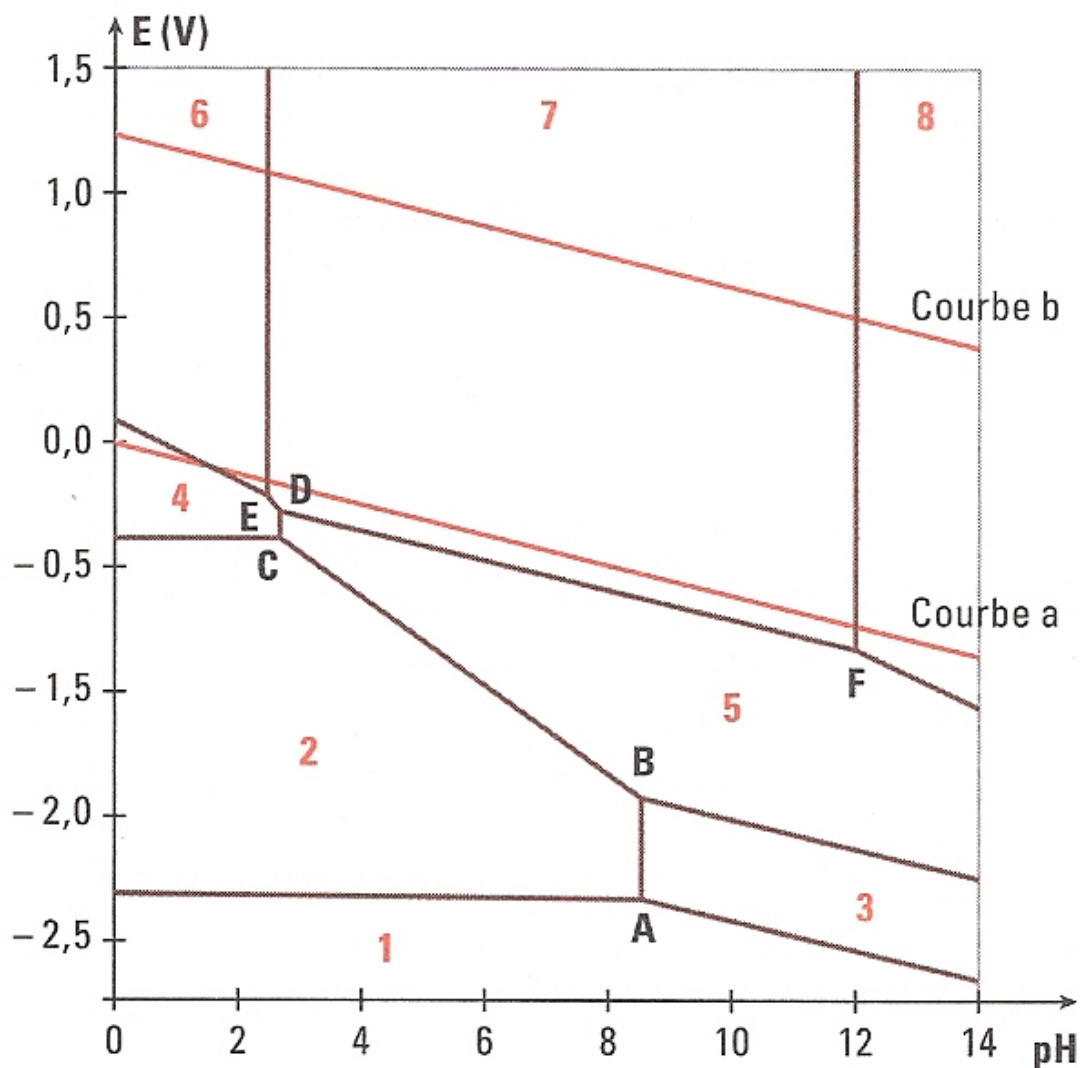




## Sujet 3 – corrigé

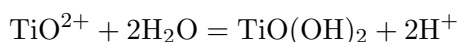
## I Diagramme E-pH du titane

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 :  $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

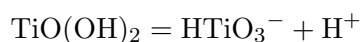


- 1) Montrer, en écrivant les transferts de protons, que  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  est une espèce amphotère.

**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 :  $\text{HTiO}_3^-$

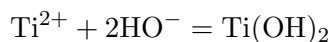


On considère la précipitation de  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ .

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.

