

▲ Figure 2. Diagramme E – pH du chlore.

- Justifier qualitativement à l'aide des diagrammes E – pH que cette réaction est quasi-totale.
- Pourquoi est-il déconseillé d'utiliser l'eau de Javel en milieu trop acide? Écrire l'équation chimique qui se produit lorsqu'on acidifie trop fortement une solution d'eau de Javel.

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CNO}^-/\text{CN}^-) = -0,13 \text{ V}$$

Partie B

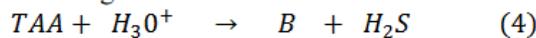
Constante d'acidité du sulfure d'hydrogène H₂S :

$$pK_{A1}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}/\text{HS}^-) = 7 \quad pK_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$$

Constantes de solubilité :

$$\bullet pK_{s2}(\text{ZnS}_{(\text{s})}) = 20$$

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de ZnS_(s), on utilise une précipitation dite « homogène » où l'on génère H₂S in situ par décomposition à chaud de thioacétamine TAA en milieu acide selon la réaction globale suivante :



On suppose que la cinétique de décomposition du TAA (réaction 4) suit une loi de type premier ordre selon chacun des réactifs H₃O⁺ et TAA avec une constante cinétique notée k.

A la date t = 0, le milieu est chauffé suffisamment rapidement pour qu'on puisse négliger le temps de chauffe jusqu'à la température du travail T₀ qui reste constante pendant toute l'expérience.

La réaction est effectuée dans une solution tampon. On suppose que la concentration en H₃O⁺ est constante.

Dans les conditions où la concentration initiale en TAA notée [TAA]₀ est de 0,15 mol.L⁻¹ et pH = 2, on obtient selon le modèle cinétique précédent la concentration [S²⁻] en fonction du temps (figure 3).

- Quel est l'intérêt d'utiliser une solution tampon pour étudier la cinétique de cette réaction ?
- Donner la loi de vitesse de la réaction 4 en fonction des concentrations [TAA] et [H₃O⁺].
- A partir de cette loi de vitesse, déterminer l'expression de la concentration [TAA] en fonction du temps, de [H₃O⁺] et de [TAA]₀.
- En déduire l'expression de la concentration [H₂S] en fonction du temps t, de la concentration [H₃O⁺] et de la concentration [TAA]₀.
- Exprimer la concentration en S²⁻ en fonction de celle en H₂S, des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} et de [H₃O⁺].
- En déduire l'expression de la concentration [S²⁻] en fonction du temps t, de K_{a1} et K_{a2}, de [TAA]₀ et de [H₃O⁺].
- Sachant que la courbe tend vers [S²⁻]_∞ = 1,5 · 10⁻¹⁷ mol.L⁻¹ pour un temps supposé infini, déterminer la valeur de k en prenant le point de la courbe dont les coordonnées sont : t₁ = 11 min et [S²⁻] = 6 · 10⁻¹⁸ mol.L⁻¹ (figure 3). On prendra ln(0,6) ≈ -0,5.

On suppose que le milieu contient du nitrate de zinc à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Un précipité commence à être détecté à $t_2 = 3 \text{ min}$.

- 8) Calculer le produit des concentrations en S^{2-} et en Zn^{2+} juste avant la détection de la précipitation et comparer cette valeur au K_s . Conclure.
- 9) A partir des propriétés acido-basiques de H_2S , écrire l'équation (5) de la réaction de H_2S sur l'eau qui permet d'expliquer la présence des ions S^{2-} nécessaire à la précipitation de $\text{ZnS}_{(s)}$.
- 10) Proposer une équation pour la réaction des ions Zn^{2+} avec H_2S .
- 11) Estimer le temps nécessaire pour précipiter 99% du zinc sous forme de sulfure de zinc $\text{ZnS}_{(s)}$ dans les conditions de l'expérience.

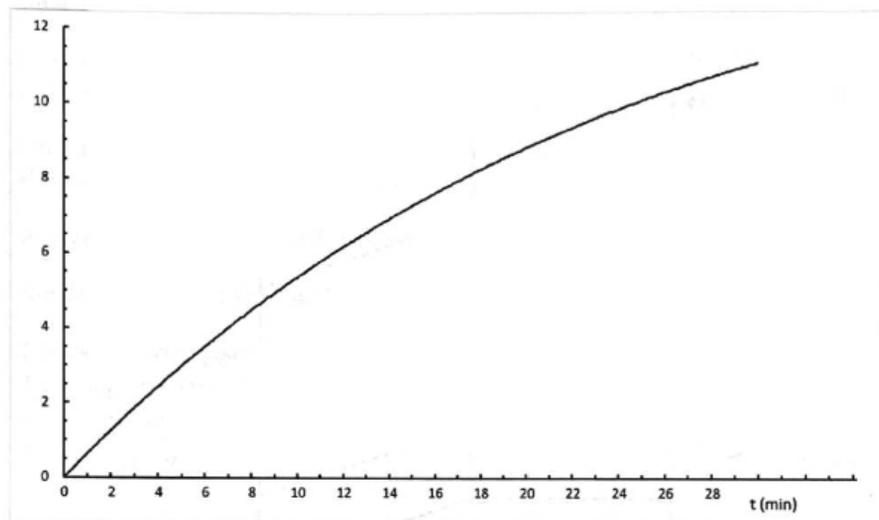
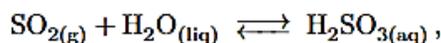


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions disulfure $[\text{S}^{2-}] \cdot 10^{18}$ (mol.L⁻¹) en fonction du temps lors de la décomposition de la thioacétamide.

Partie C

L'eau de pluie est naturellement acide (pH de l'ordre de 6) en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

Pour modéliser l'effet de SO_2 sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient où est maintenue une pression partielle constante de dioxyde de soufre gazeux $p = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$. La dissolution et l'hydratation du dioxyde de soufre peut être modélisée par la transformation



caractérisée par une constante d'équilibre $K = 1,25$.

Données : $pK_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8$; $pK_{a2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$.

- 1 - Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse.
- 2 - Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme précédent est assurément en concentration négligeable ?
- 3 - En déduire l'équation de la réaction responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de H_2SO_3 .
- 4 - Déterminer la concentration de H_2SO_3 à l'équilibre.
- 5 - En déduire la concentration en H_3O^+ et le pH de la solution. Un bilan de matière peut aider.
- 6 - Calculer la concentration à l'équilibre de l'espèce négligée précédemment. Commenter la validité de l'hypothèse.

Partie D

Le dosage de Mohr est une méthode permettant de titrer une solution d'ions chlorure. On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration attendue voisine de $C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Afin de vérifier cette valeur, cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour simplifier, on considérera que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume V versé par la burette suffisamment faible pour approximer $V_0 + V \simeq V_0$.

Données : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $pK_s'(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$.

- 1 - Écrire la réaction support de titrage.
- 2 - Déterminer en vérifiant la condition de saturation si la réaction de titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée. Une goutte délivrée par la burette a un volume d'environ $0,05 \text{ mL}$.
- 3 - Déterminer le volume équivalent attendu V_E . Commenter l'hypothèse de dilution négligeable.

Afin de repérer expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes d'une solution incolore de chromate de sodium Na_2CrO_4 . Les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent.

- 4 - Calculer la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision.
- 5 - En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisant au début du titrage une concentration $10 C_2$ de chromate de sodium ? une concentration $C_2/10$? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient ?

Partie E

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standard

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

- 1 - Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.
- 2 - Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?
- 3 - Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant ?

Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration C_1 . On y ajoute $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $90,0 \text{ mL}$ d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque $V_{3E} = 12 \text{ mL}$ ont été versés.

- 4 - Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?
- 5 - Écrire l'équation bilan du titrage en retour.
- 6 - Déterminer la concentration C_1 de la solution de dichromate de potassium.