

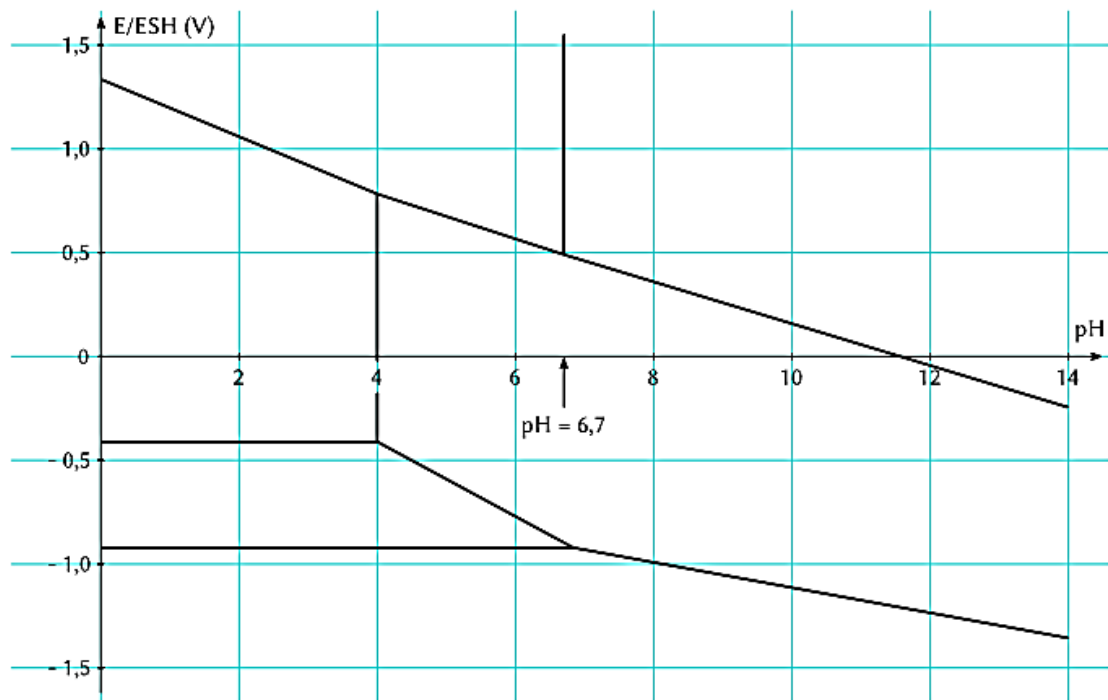
Consignes : Les calculatrices sont interdites. Les parties sont indépendantes. Vos résultats devront être encadrés si ce sont des formules et souligné si ce sont des applications numériques ou des mots clés.

Partie A

Dans l'industrie du cuir, des sels de chrome sont ajoutés aux bains de tannage pour rendre le cuir imputrescible. Ces sels ne réagissent que partiellement avec les peaux, 40 à 50 % du chrome n'est pas absorbé. Le chrome VI est classé cancérigène pour l'Homme (groupe 1 du CIRC, groupe 1A par l'Union Européenne et groupe A par l'US-EPA), mais uniquement lors d'une exposition par inhalation (US EPA, 1998). Les effluents doivent être traités de façon à respecter les normes de rejets en vigueur avant d'être rejetés. On se propose ici d'étudier certains aspects chimiques liés au fonctionnement d'une station d'épuration.

1 Déchromatation

La Fig. 1 correspond au diagramme E – pH du chrome, tracé pour une concentration totale en élément chrome dissous de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Cr}(\text{s})$ et CrO_4^{2-} .



▲ Figure 1. Diagramme E – pH du chrome.

- Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans chacune des six espèces. Montrer que le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$ forme un couple acido-basique. Reproduire sur votre copie l'allure du diagramme E – pH de la Fig. 1 en associant un domaine à chacune des six espèces.
- Quel est le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome III? En déduire le produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome III, qui correspond à la constante d'équilibre K_s de la réaction :



- On considère la réaction chimique de constante d'équilibre K_1 :



On rappelle que sur la frontière qui sépare deux espèces dissoutes, il y a autant d'élément chrome dans chacune des deux espèces. Déterminer, à l'aide du diagramme E – pH du chrome, la valeur numérique de $\text{p}K_1 = -\log(K_1)$ de cette constante d'équilibre.

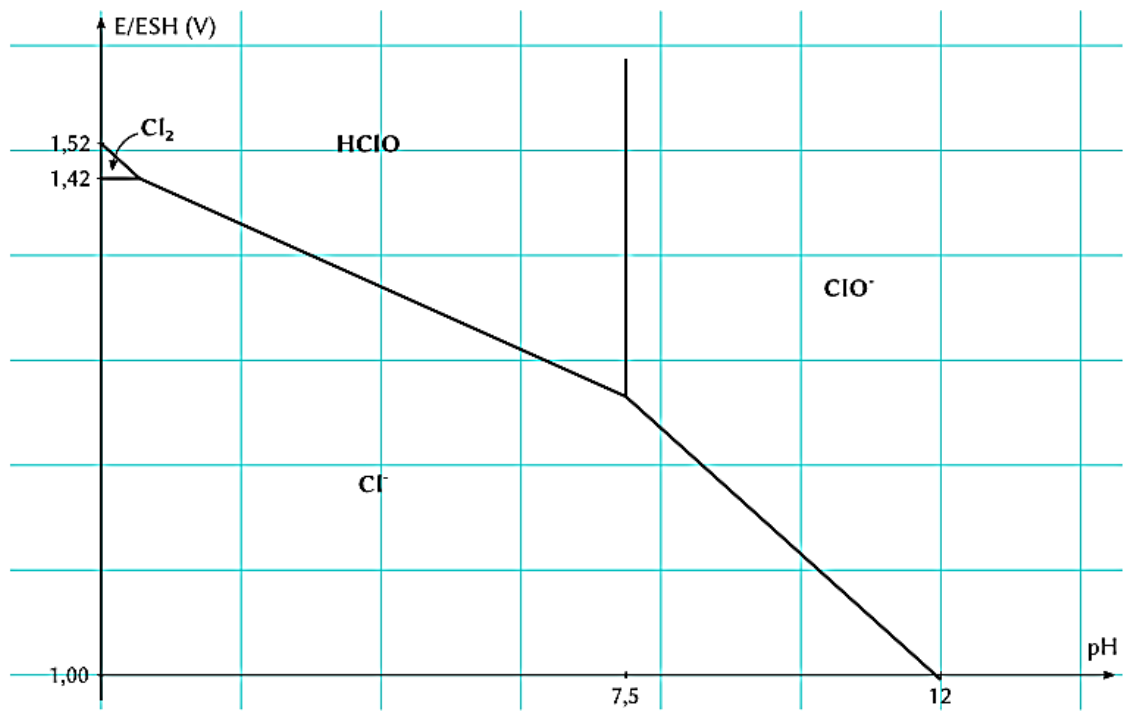
- Lors de la déchromatation, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont réduits en milieu acide en ions Cr^{3+} par les ions HSO_3^- qui s'oxydent en ions SO_4^{2-} . Écrire la réaction chimique qui correspond à la réduction d'une mole de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre K_2 associée à cette réaction. Conclure.

2 Décyanurisation

Les ions cyanure CN^- des eaux polluées sont éliminés par oxydation, en milieu fortement basique, en ions CNO^- , à l'aide d'un excès d'eau de Javel suivant la réaction :



L'eau de Javel sera assimilée ici à une solution équimolaire d'ions Cl^- et d'ions ClO^- . La Fig. 2 correspond au diagramme E – pH du chlore, tracé pour une concentration totale en élément chlore dissous de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



▲ 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

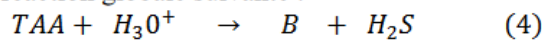
Constante d'acidité du sulfure d'hydrogène H₂S :

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

Constantes de solubilité :

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

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.

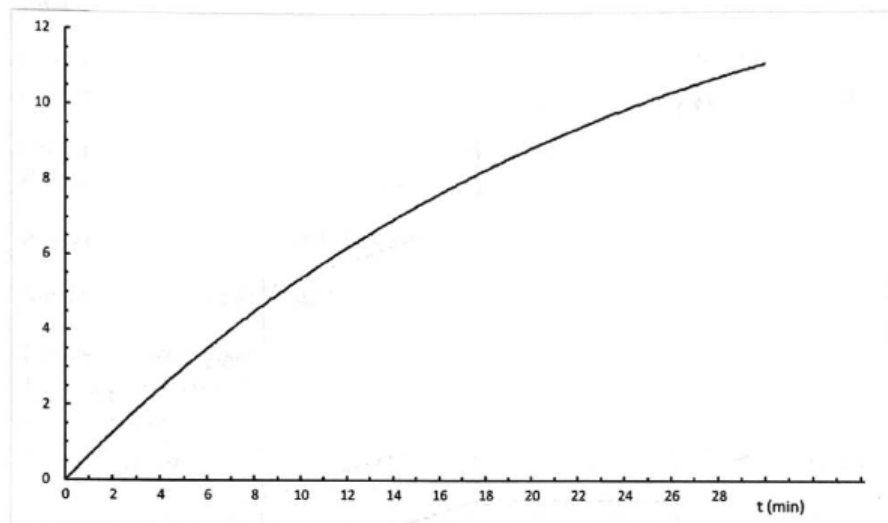
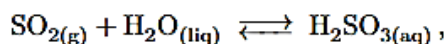


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions disulfure $[\text{S}^{2-}] \cdot 10^{18}$ (mol.L⁻¹) en fonction du temps lors de la décomposition de la thioacétamide.

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.