

Mardi 21 avril 2009

DS n°7

Concours Blanc

Durée : 2 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 4 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications**.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

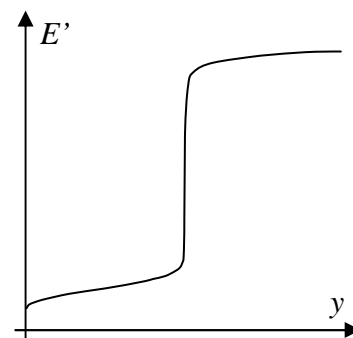
Partie 1 [33% des points] :

Analyse d'une méthode de dosage

D'après l'épreuve commune 2008 du concours ENSTIM

Données : $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $R.T.\ln(10)/F \approx 0,06 \text{ V}$;
 $E^\circ_1 (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$; $E^\circ_2 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

- 1) On envisage le dosage potentiométrique des ions fer(II) par des ions cérium(IV) (ions ferreux et ions cériques) : écrire la réaction de dosage.
- 2) Quelle est la quantité d'électricité échangée pour un avancement de 1 mole ?
- 3) Si l'on prépare un mélange initialement équimolaire en ions ferreux et cériques, quelles relations simples aura-t-on entre les concentrations à l'équilibre des ions fer(II) et cérium(IV) d'une part, fer(III) et cérium(III) d'autre part ?
- 4) En déduire la valeur du potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ de cette solution, en fonction de E°_1 et E°_2 .
- 5) Exprimer (en justifiant) la constante d'équilibre de la réaction de dosage : $K = f(E^\circ_1, E^\circ_2)$.
- 6) Faire l'application numérique et conclure.
- 7) On dose une solution ferreuse contenant initialement a mol d'ions fer(II) dans un volume V_0 , par une solution d'ions cérium(IV) de même concentration ; la quantité d'ions cériques apportés à un stade donné du dosage est $y.a$, avec $y \in [0,2]$. Tout au long du dosage, on mesure la différence de potentiel E' entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode de référence au calomel saturée (E.C.S.). En représentant $E' = f(y)$, on obtient une courbe dont l'allure est figurée ci-contre. On rappelle qu'à 25 °C le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'électrode normale à hydrogène vaut 0,25 V.



- 7.1) Schématiser le dispositif décrit en identifiant clairement les électrodes et la tension mesurée (on ne demande pas de détailler la structure de l'E.C.S.).



- 7.2) Sans nouveaux calculs, donner la valeur du potentiel E' pour $y = 1$. En déduire la proportion d'ions ferreux résiduels (non dosés) lorsque $y = 1$, sous la forme $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} / [\text{Fe}^{2+}]_0$; conclure.
- 7.3) Comparer les concentrations à l'équilibre des espèces du cérium lorsque $y = 2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 2$. En raisonnant de façon analogue sur les espèces du fer lorsque $y = 1/2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 1/2$.
- 8) En fait, on mesure $E'(y = 1/2) \approx 0,42 \text{ V}$. Pour interpréter cet écart à la théorie, sachant qu'on travaille en milieu sulfurique et qu'on a utilisé des sulfates (ferreux et cérique), on envisage la formation d'un ion complexe $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ entre le fer(III) et l'ion sulfate en excès (*remarque*: l'ion sulfate complexe aussi les ions fer(II), mais beaucoup plus faiblement et on négligera ce phénomène). On donne pour ce complexe: $pK_d = 3,85$; d'autre part, lorsque $y = 1/2$, la concentration en ions sulfates est voisine de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Exprimer $E'(y = 1/2)$ en tenant compte de la complexation du fer(III) et montrer qu'on retrouve effectivement la valeur mesurée.

Partie 2 [35% des points] :

Étude d'une cinétique d'oxydation

D'après l'épreuve commune 2008 du concours ENSTIM

Données :

- les couples mis en jeu sont I_2/I^- et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
 - toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau
- 1) Écrire l'équation bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions fer(III), en affectant les espèces du fer du coefficient stoechiométrique 1.
 - 2) Si la concentration d'ions iodure passe de c_0 à $c_0 - x$ entre 0 et t , comment définit-on par rapport à x la vitesse volumique v de la réaction ?
 - 3) On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse k ; on note a l'ordre partiel par rapport aux ions fer(III) et b l'ordre partiel par rapport aux ions iodure. Comment s'écrit la vitesse v ? Quelle est alors l'unité usuelle de k (au besoin en fonction de a et b) ?
 - 4) A la date t après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5 mL de solution et on le dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.
 - 5) Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous, x se rapportant à la quantité d'ions iodure qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date du prélèvement.

t (s)	60	120	180	240	300
x ($\mu\text{mol/L}$)	13	25	36	46	55



Que représente la grandeur $x(t)/t$? Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction ? Sur votre copie, représenter graphiquement cette grandeur en fonction de t à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse $t \in [0, 300 \text{ s}]$; en déduire une estimation de la valeur initiale $(dx/dt)_0$.

- 6) Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de $(dx/dt)_0$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [\text{I}^-]_0$	en $\mu\text{mol/L}$	2	2	2	6	6	8
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	en $\mu\text{mol/L}$	2	4	8	2	4	8
$(dx/dt)_0$	en $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	5,7	11,1	22,5	52	99	354

En déduire les valeurs de a et b , supposées entières.

- 7) Cette réaction suit-elle la loi de Van't Hoff ?
 8) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.
 9) Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration c_0 , établir la relation littérale donnant $x(t)$, sous la forme : « expression en $(x, c_0) = \text{expression en } (k, t)$ ». En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction τ et la concentration c_0 .

Partie 3 [32% des points] :

Autour de l'aluminium

D'après l'épreuve commune 2007 du concours ENSTIM

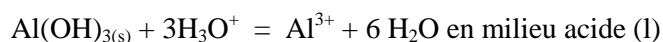
Atome, ion, molécule

L'aluminium a pour numéro atomique $Z = 13$ et le chlore $Z = 17$.

1. Que signifie Z ? Quelle est la configuration électronique de l'aluminium dans l'état fondamental ?
2. Quel est l'ion le plus probable ? Justifier.
3. Donner la structure de Lewis de AlCl_3 .

Précipitation et complexation

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :





4. Calculer littéralement et numériquement les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de ces deux réactions en fonction des données.
5. Calculer le pH de début de précipitation, soit $pH = pH_1$ pour une concentration en élément aluminium $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en négligeant la présence des ions complexes Al(OH)_4^- . Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à $pH = pH_1$.
6. Calculer le pH de fin de redissolution du précipité soit $pH = pH_2$ pour une concentration en élément aluminium $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en négligeant la présence des ions Al^{3+} . Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à $pH = pH_2$.
7. En déduire le diagramme d'existence de l'aluminium III en fonction du pH.

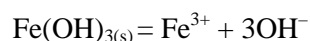
De même, l'hydroxyde de fer(III) est un sel peu soluble qui se dissocie selon :
 $\text{Fe(OH)}_{3(s)} + 3\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ en milieu acide.
8. Calculer le pH de début de précipitation pour une concentration en élément fer $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
9. En déduire le diagramme d'existence du fer(III) en fonction du pH.
10. Selon le procédé de BAYER mis au point en 1887, la bauxite, une fois broyée, est mélangée à de la soude à haute température et sous pression de 20 bar. La liqueur obtenue, l'aluminate de sodium, AlO_2Na est débarrassée de ses impuretés, puis diluée et refroidie, ce qui provoque la précipitation d'oxyde d'aluminium hydraté, $\text{Al(OH)}_{3(s)}$. Pour interpréter les phénomènes, nous rappelons que Al_2O_3 est équivalent à $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ (ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que Fe_2O_3 est équivalent à Fe(OH)_3 , (ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et AlO_2Na est équivalent à $\text{Al(OH)}_4\text{Na}$ (ou $\text{AlO}_2\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). La silice ne réagit pas avec la soude.
 - a. Ecrire la réaction de la soude, NaOH sur l'alumine Al_2O_3 et qui donne l'aluminate de sodium, AlO_2Na .
 - b. Justifier à l'aide des questions précédentes que l'on puisse séparer l'aluminium par cette méthode.
 - c. Justifier qualitativement que la dilution favorise la formation de l'hydroxyde.

Données:

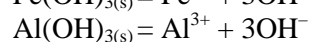


$$pK_e = 14,0$$

Constantes de précipitation

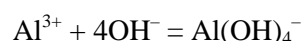


$$pK_{s1} = 38,0$$



$$pK_{s2} = 32,5$$

Constante de complexation



$$\log(\beta) = 33,4$$