

Mardi 21 avril 2009
DS n°7
Concours Blanc
Correction
 Durée : 2 heures

Partie 1 :

Analyse d'une méthode de dosage

D'après l'épreuve commune 2008 du concours ENSTIM

1. $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$
2. Pour un avancement d'une mole, il y a $6,02 \cdot 10^{23}$ électrons échangés de charge $1,6 \cdot 10^{-19}$ C chacun, d'où une quantité d'électricité Q telle que :
 $Q = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96,3 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
3. A l'équilibre, on aura $[Fe^{2+}]_{eq} = [Ce^{4+}]_{eq}$, les deux ions étant introduits dans les proportions stœchiométriques. Par ailleurs, étant donné la stœchiométrie de la réaction, on aura : $[Fe^{3+}]_{eq} = [Ce^{3+}]_{eq}$.

4. Ainsi, à l'équilibre, on a :

$$2E_{eq} = E_1 + E_2 = E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}} \right) + E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \right),$$

$$\text{soit : } 2E_{eq} = E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_{eq} \cdot [Fe^{3+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq} \cdot [Fe^{2+}]_{eq}} \right) = E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log(1) = E_1^0 + E_2^0$$

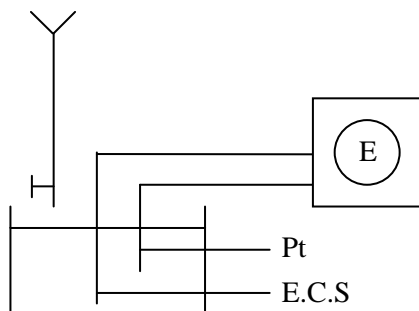
$$\text{D'où } \boxed{E_{eq} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}}; \text{ A.N. : } \boxed{E_{eq} = \frac{1,72 + 0,77}{2} = 1,25 \text{ V}}$$

5. A l'équilibre, on a $E_1 = E_2 \Rightarrow \boxed{K = \frac{[Ce^{3+}]_{eq} \cdot [Fe^{3+}]_{eq}}{[Ce^{4+}]_{eq} \cdot [Fe^{2+}]_{eq}} = 10^{\frac{1}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}}$

6. A.N. : $\boxed{K} = 10^{\frac{1}{0,06}(1,72 - 0,77)} = \boxed{10^{15,8}}$

La réaction est quantitative et peut bien servir de réaction de dosage ($K \gg 1$), sa cinétique étant rapide.

- 7.



1.

$$E' = \Delta E = E_{Pt} - E_{E.C.S.}$$

2. Pour $y = 1$, on retrouve le cas d'un mélange équimolaire, donc :

$$E'_1 = E_{eq} - E_{E.C.S.} = 1,25 - 0,25 = 1,00 \text{ V}$$

Pour $y = 1$ (à l'équivalence), on a $[Fe^{2+}]_{eq} = [Ce^{4+}]_{eq} = \sqrt{\frac{([Fe^{2+}]_0)^2}{K}}$

(en tenant compte de la dilution), soit

$$[Fe^{2+}]_{eq} = \frac{[Fe^{2+}]_0}{2} \frac{1}{\sqrt{K}} \Leftrightarrow \frac{[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_0} = \frac{1}{2\sqrt{K}}$$

$$\text{A.N. : } \frac{[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_0} = 6,1 \cdot 10^{-9}$$

Conclusion : La quasi-totalité des ions Fe^{2+} ont été dosé pour $y = 1$. (à $6 \cdot 10^{-7}$ % près)

3. Pour $y = 2$, on a $[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}] \Rightarrow E'_2 = E_1^0 - E_{E.C.S.}$

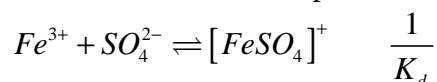
$$\text{A.N. : } E'_2 = 1,47 \text{ V}$$

$$\text{Pour } y = \frac{1}{2}, \text{ on a } [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] \Rightarrow E'_{1/2} = E_2^0 - E_{E.C.S.}$$

$$\text{A.N. : } E'_{1/2} = 0,52 \text{ V}$$

8. $E'_{1/2} = 0,42 \text{ V} \neq E'_{1/2(\text{théo})}$

On a la réaction de complexation suivante :



$$E'_{1/2} = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{1/2}}{[Fe^{2+}]_{1/2}} \right) - E_{E.C.S.} = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_d \cdot [Fe(SO_4)^+]_{1/2}}{[SO_4^{2-}]_{1/2} [Fe^{2+}]_{1/2}} \right) - E_{E.C.S.}$$

Or on peut considérer qu'à la demi-équivalence $[Fe(SO_4)^+]_{1/2} = [Fe^{2+}]_{1/2}$, la réaction de complexation étant quasi-totale, d'où :

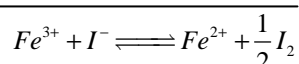
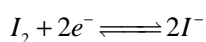
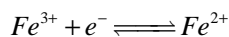
$$E'_{1/2} = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{10^{-3,85}}{10^{-2}} \right) - 0,25 = 0,41 \text{ V} \approx 0,42 \text{ V}$$

Partie 2 :

Étude d'une cinétique d'oxydation

D'après l'épreuve commune 2008 du concours ENSTIM

1.



t = 0	c ₀	0	0
t	(c ₀ - x)	x	x/2

2. $v = -\frac{d[I^{-}]}{dt} = \frac{dx}{dt}$

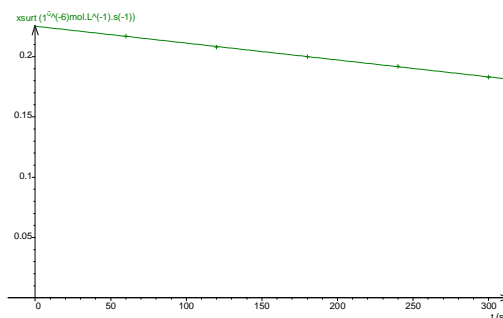
3. $v = k [Fe^{3+}]^a [I^{-}]^b$ k s'exprime alors en mol^{1-(a+b)}.L^{(a+b)-1}.s⁻¹

4. La dilution permet de diminuer la vitesse de la réaction.

5. $\frac{x(t)}{t}$: quantité moyenne d'ions iodure oxydés par unité de temps entre t=0 et t.

Cette valeur diminue au cours du temps car la vitesse de la réaction diminue au cours du temps car les concentrations des réactifs diminuent.

t (s)	60	120	180	240	300
$\frac{x}{t}$ (μmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,217	0,208	0,200	0,192	0,183



On peut assimiler $\left(\frac{x}{t}\right)_{t \rightarrow 0}$ à $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ soit à v₀. Ainsi, dans le cas présent,

$$v_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = 0,225 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

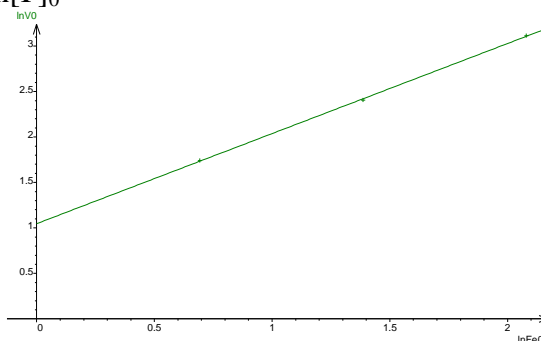


6. Si $v = k [Fe^{3+}]^a [I^-]^b$, on doit avoir, en particulier pour $t = 0$,

$$v_0 = k [Fe^{3+}]_0^a [I^-]_0^b \text{ et donc, en passant au logarithme :}$$

$$\ln(v_0) = \ln k + a \ln([Fe^{3+}]_0) + b \ln([I^-]_0)$$

On trace $\ln v_0 = f(\ln[Fe^{3+}]_0)$, avec $\ln[I^-]_0 = 0,693 = \text{cste}$ (correspondant aux trois premières expériences) ; on doit obtenir une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine $\ln k + b \ln[I^-]_0$



En faisant une régression linéaire, on obtient une pente $a = 0,99$, une ordonnée à l'origine de $1,05$ et un coefficient de corrélation $r = 0,99986$. Nous pouvons déjà en déduire que l'ordre partiel par rapport à Fe^{3+} est de 1 ($a = 1$).

Au moyen des expériences 1 et 4 puis 2 et 5 et enfin 3 et 6, on détermine la valeur de b , pour chacune d'entre elles :

$$\ln \left(\frac{(v_0)_4}{(v_0)_1} \right) = b \ln \left[\frac{([I^-]_0)_4}{([I^-]_0)_1} \right] \Leftrightarrow b = \frac{\ln \left(\frac{(v_0)_4}{(v_0)_1} \right)}{\ln \left[\frac{([I^-]_0)_4}{([I^-]_0)_1} \right]}$$

$$\text{A.N. : } b = \frac{\ln \left(\frac{52}{5,7} \right)}{\ln \left[\frac{6}{2} \right]} = 2$$

$$\text{De la même façon, on obtient : } b = \frac{\ln \left(\frac{(v_0)_5}{(v_0)_2} \right)}{\ln \left[\frac{([I^-]_0)_5}{([I^-]_0)_2} \right]}$$

$$\text{A.N. : } b = \frac{\ln \left(\frac{99}{11,1} \right)}{\ln \left[\frac{6}{2} \right]} = 2,$$



$$\text{Ainsi que } b = \frac{\ln\left(\frac{(v_0)_6}{(v_0)_3}\right)}{\ln\left[\frac{([I^-]_0)_6}{([I^-]_0)_3}\right]} \quad \text{A.N. : } b = \frac{\ln\left(\frac{354}{22,5}\right)}{\ln\left[\frac{8}{2}\right]} = 2$$

Dans les trois cas la valeur de b est identique, soit $b = 2$.

$$\text{Ainsi, } v = k [Fe^{3+}] [I^-]^2$$

7. La réaction ne suit pas la loi de Van't Hoff. Les coefficients stoechiométriques sont en effet identiques pour Fe^{3+} et I^- dans l'équation bilan et les ordres partiels ne le sont pas.

8. Pour chacune des concentrations initiales on détermine $k = \frac{v_0}{[Fe^{3+}]_0 [I^-]_0^2}$ et

on déterminera la valeur moyenne k_{moy} .

V_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	5,7	11,1	22,5	52	99	354
k ($10^{+11} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7,13	6,94	7,03	7,22	6,88	6,91

$$\text{D'où } k_{moy} = 7,02 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

9. On a $v = k [Fe^{3+}] [I^-]^2$ et si initialement on a : $[Fe^{3+}] = [I^-]$, on peut écrire :

$$v = \frac{dx}{dt} = k (c_0 - x)^3, \text{ soit } \frac{dx}{(c_0 - x)^3} = k dt.$$

On intègre alors entre l'instant initial et l'instant t :

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(c_0 - x)^2} - \frac{1}{c_0^2} \right] = kt \Leftrightarrow \frac{1}{(c_0 - x)^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt$$

Au temps τ de demi réaction, on a $x = \frac{c_0}{2}$ et donc :

$$\frac{4}{c_0^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k\tau \Leftrightarrow \tau = \frac{3}{2kc_0^2}$$

Partie 3 :

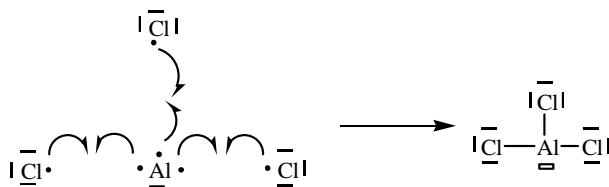
Autour de l'aluminium

D'après l'épreuve commune 2007 du concours ENSTIM

- Le numéro atomique Z d'un élément correspond au nombre de **protons** du noyau de cet élément. Pour l'atome neutre, c'est aussi le nombre d'électrons.
Pour l'aluminium, la configuration est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
- L'ion le plus probable est Al^{3+} , de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$. Cette configuration est celle du gaz inerte (le néon Ne) qui précède l'aluminium dans la classification périodique.

3. Le trichlorure d'aluminium possède 24 électrons de valence (7 pour chaque Cl et 3 pour Al). Sa structure de Lewis peut se déduire directement de la structure électronique des atomes.

Le composé possède une lacune électronique sur l'aluminium, correspondant formellement à l'OA 3p vacante de Al.



4. Pour la réaction (1) :

$$K_1 = \frac{[Al^{3+}]_{eq} (a_{H_2O})^6}{[H_3O^+]_{eq}^3 a_{Al(OH)_3}} = \frac{[Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3}{a_{Al(OH)_3}} \times \frac{(a_{H_2O})^6}{[H_3O^+]_{eq}^3 [HO^-]_{eq}^3} = \frac{K_{s2}}{K_e^3} = 10^{9,5}$$

et pour la réaction (2) :

$$K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq} a_{Al(OH)_3}} = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^4} \times \frac{[Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3}{a_{Al(OH)_3}} = K_{s2} \beta = 10^{0,9}$$

5. Partant d'une solution d'ions Al^{3+} à la concentration C, dans laquelle on verse des ions HO^- , le précipité commence à apparaître lorsque :

$$[Al^{3+}][HO^-]^3 = K_{s2} \Rightarrow [HO^-] = \left(\frac{K_{s2}}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3}$$

Or, lorsque la précipitation commence, les ions aluminium sont encore à leur concentration initiale (si on néglige la dilution), soit :

$$[HO^-]_1 = \left(\frac{K_{s2}}{C} \right)^{1/3} = 10^{-10,2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_1 = 3,8$$

On peut calculer la concentration en ion tétrahydroxoaluminate en utilisant K_2 par exemple :

$$[Al(OH)_4^-] = K_2 [HO^-]_1 = 10^{-9,3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions complexes sont en quantité négligeable.

6. Toujours en négligeant la dilution, lorsque tout le précipité se redissout, la concentration en aluminium en solution est C. En milieu basique, la forme soluble de l'aluminium est $Al(OH)_4^-$. A la disparition du dernier cristal de solide, on peut encore écrire K_2 , soit :

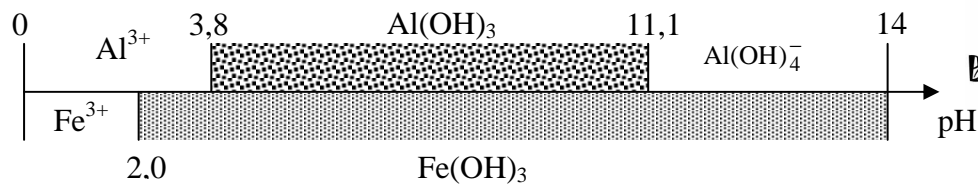
$$[HO^-]_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K_2} = \frac{C}{K_2} = 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_2 = 11,1$$

A ce pH, la concentration des ions Al^{3+} est totalement négligeable :

$$[Al^{3+}] = K_1 [H_3O^+]_2^3 = 10^{-23,8} \text{ mol.L}^{-1}$$

c'est-à-dire qu'il ne reste moins d'un ion Al^{3+} par litre.

7. Le diagramme des espèces de l'aluminium est donc :



8. En raisonnant de même, l'hydroxyde de fer (III) commence à précipiter lorsque :

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = K_{s1} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)^{1/3} = \left(\frac{K_{s1}}{C} \right)^{1/3} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,0$$

9. Voir question 7.

10.

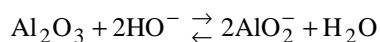
- a. Partant de l'équation-bilan :



remplaçons les hydroxydes par les formules des oxydes hydratés correspondants :



soit :



- b. D'après le diagramme d'existence des solides, on constate qu'en milieu très basique ($\text{pH} > 11$), l'aluminium est sous forme soluble (ions aluminate AlO_2^-), alors que le fer est sous forme solide (oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$). Une filtration permet de séparer le fer de l'aluminium, ce dernier étant récupéré dans le filtrat. C'est ce qui est fait dans la première étape de la préparation : broyage en présence de soude, puis filtration.
- c. La dilution fait diminuer les concentrations des espèces présentes, en particulier de HO^- . Ceci entraîne une diminution du pH. Dès que celui-ci redevient inférieur à 11, on observe la précipitation de l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$.