

Samedi 2 juin 2007
DS n°9
Chimie des solutions
 Durée : 4 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 5 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la qualité de l'expression, de l'orthographe et de la présentation.
- 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 **n'est pas** autorisé pour cette épreuve.
(Les résultats numériques sous la forme 10^x seront acceptés.)
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Première Partie : Autour des oxydes d'azote (6 points)

D'après l'énoncé du concours d'entrée 2005 aux écoles des mines d'Alès, Albi, Douai et Nantes.

- 1) Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO_3^- , NO_2 , HNO_2 et NO .

Équilibre acido-basique

L'acide nitreux, HNO_2 , et l'ion nitrite, NO_2^- , forment un couple acido-basique de $pK_a = 3,3$.

- 2) Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
- 3) Donner le diagramme de prédominance de HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH.
- 4) Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée (de concentration notée C_b), on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits.

Équilibre de dismutation de NO_2

- 5) Écrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur $NO_3^-_{(aq)}/NO_{2(g)}$.
- 6) En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, NO_3^- et en nitrites NO_2^- .

Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.

Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.

Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 °C.

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides.

- 7) Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de $pH = 4$, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de NO_2 dans l'eau. Déterminer la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote. En déduire la fraction molaire, x_{NO_2} , du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.

Données :

❖ $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$ à 25 °C .

❖ Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 °C et $pH = 0$:

$$E^\circ(NO_3^-(aq)/NO_2(g)) = 0,83 \text{ V} \quad E^\circ(NO_2(g)/NO_2^-(aq)) = 0,85 \text{ V}$$

Conductivités limites molaires ioniques à 25 °C en $S.cm^2.mol^{-1}$:

H_3O^+	Na^+	OH^-	NO_2^-
349,6	50,1	199,10	71,8

Deuxième Partie : Les composés du soufre en solution aqueuse (12.5 points)

D'après l'énoncé du capes externe 2005.

Données à 298 K :

♣ **Constantes d'acidité :**

H_2S/HS^-	$pK_{a1} = 7,0$	HS^-/S^{2-}	$pK_{a2} = 12,0$
H_2SO_3/HSO_3^-	$pK_{a1} = 1,8$	HSO_3^-/SO_3^{2-}	$pK_{a2} = 7,2$

♣ **Produit ionique de l'eau :** $pK_e = 14$

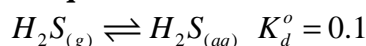
♣ **Produits de solubilité :**

$pK_s(ZnS) = 22,8$; $pK_s(FeS) = 18,4$; $pK_s(Ag_2SO_3) = 13,8$

♣ **Constante globale de formation de complexe :**

$$[Ag(SO_3)_2]^{3-} \quad \log \beta = 8,7$$

♣ **Constante thermodynamique de dissolution d'un gaz :**



1. DISSOLUTION DU SULFURE D'HYDROGENE DANS L'EAU

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un gaz très soluble dans l'eau. On fait buller H_2S gazeux sous la pression de 1 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration de

H_2S dans l'eau est alors de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. En solution aqueuse, H_2S est un diacide faible caractérisé par ses pK_a : $\text{pK}_{a1} = 7,0$ et $\text{pK}_{a2} = 12,0$.

1.1. Déterminer le pH de cette solution ainsi que les concentrations molaires de toutes les espèces en solution.

1.2. A un litre de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) 10^{-2} mole d'un sel très soluble, le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Y-a-t-il précipitation de sulfure de zinc ?

1.3. On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide fort ou de base forte tout en maintenant la saturation de H_2S . On admet donc que la concentration molaire en H_2S reste égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ indépendamment du pH obtenu. Dans quel domaine de pH doit-on maintenir la solution pour que 99 % du zinc soit précipité sous la forme de sulfure de zinc ?

1.4. On dispose d'un litre d'une solution saturée en H_2S , contenant 10^{-2} mole d'ions Fe^{2+} et 10^{-2} mole d'ions Zn^{2+} . On souhaite séparer les deux ions métalliques par précipitation sélective sous la forme de sulfures métalliques. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement 99 % de l'un des ions sans faire précipiter l'autre ?

2. DOSAGE PH METRIQUE D'UNE SOLUTION DE SULFURE D'HYDROGENE

Une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène de concentration C_0 est obtenue par dissolution partielle du gaz H_2S dans un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ d'eau distillée. Cette solution est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On relève le pH de la solution en fonction du volume V de soude introduit. La **figure 1** ci-après correspond à la simulation du dosage. Pour cette question, l'équilibre de H_2S en solution avec sa forme gazeuse est négligé.

Dosage pH-métrique : Dosage de 100 mL de sulfure d'hydrogène de concentration C_0 par de l'hydroxyde de sodium $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

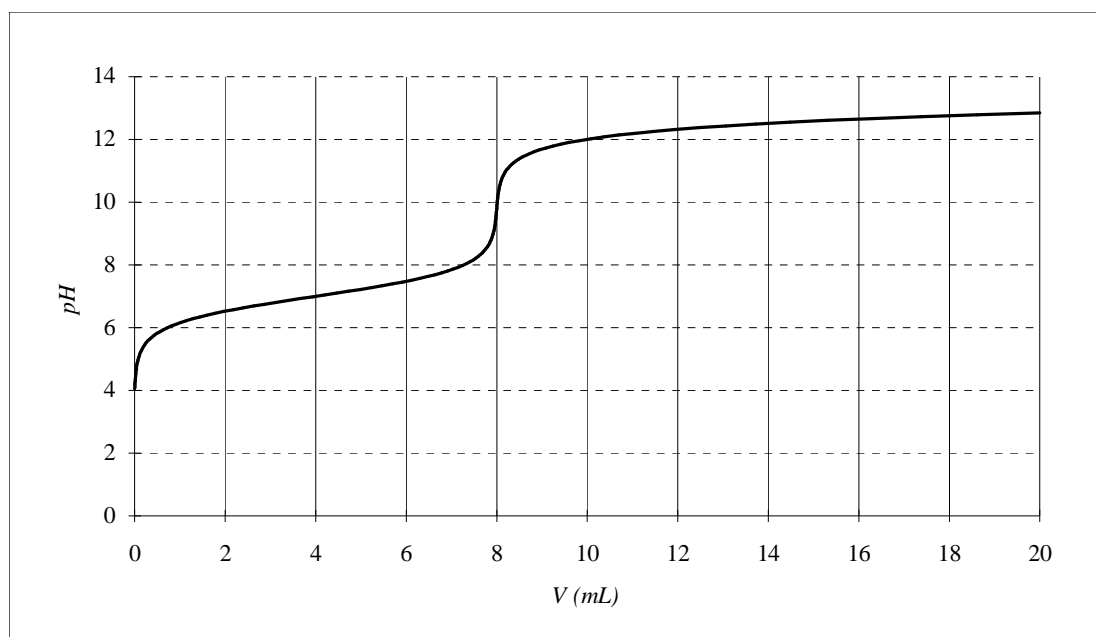


figure 1

- 2.1. Faire un schéma du dispositif de dosage pH-métrique, en précisant la nature et le rôle des électrodes utilisées.
- 2.2. Pour quelle(s) raison(s) n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?
- 2.3. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Cette réaction est-elle une bonne réaction de dosage ? Justifier.
- 2.4. Le saut de pH est observé pour un volume $V_e = 8,0$ mL. Déterminer numériquement C_0 .
- 2.5. Retrouver par le calcul, le pH de la solution pour $V = V_e$.

3. LES IONS SULFITE EN SOLUTION AQUEUSE

Les ions Ag^+ en solution donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent Ag_2SO_3 . En présence d'un excès d'ions sulfite, ce dernier se dissout par formation d'un complexe en anion commun $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$. On négligera dans cette question les propriétés basiques de SO_3^{2-} au sens de BRÖNSTED.

- 3.1. Donner l'équation de dissolution du précipité Ag_2SO_3 par formation du complexe $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ et indiquer la valeur de la constante thermodynamique de cette réaction.
- 3.2. Montrer que la solubilité S du sulfite d'argent dans une solution contenant des ions sulfite est donnée par relation :

$$2.S = \frac{K_s^{1/2}}{[SO_3^{2-}]^{1/2}} + \beta.K_s^{1/2}.[SO_3^{2-}]^{3/2}$$

- 3.3. La **figure 2** donnée ci-après représente $\log(S)$ en fonction de $pSO_3 = -\log([SO_3^{2-}])$.

Evolution de la solubilité du sulfite d'argent Ag_2SO_3 en fonction du pSO_3 :

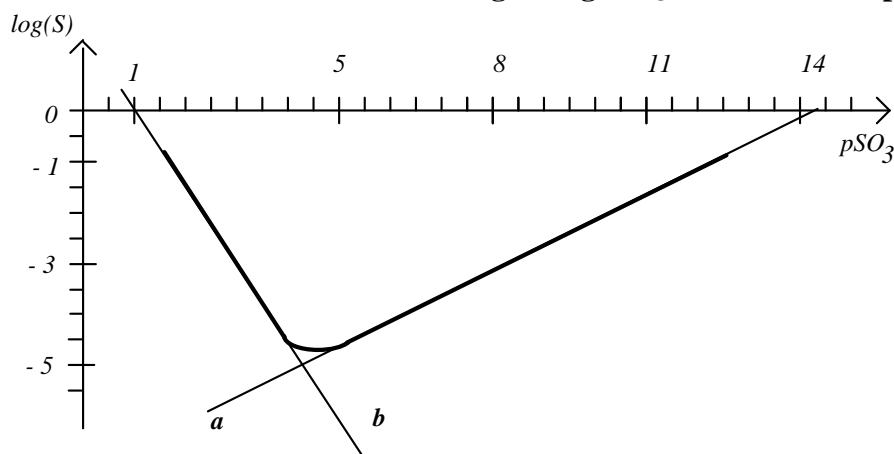


figure 2

3.3.1. Interpréter qualitativement l'évolution de la solubilité de Ag_2SO_3 en fonction de pSO_3 .

3.3.2. Que représentent les portions de droites notées **a** et **b** ?

3.3.3. Par lecture sur la courbe, déterminer la valeur de pSO_3 séparant les domaines de prédominance respectifs de Ag^+ et $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$.

3.4. On dispose de deux bouteilles contenant pour l'une, une solution **A** de sulfite de sodium Na_2SO_3 ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et pour l'autre, une solution **B** de nitrate d'argent AgNO_3 ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$). On réalise les deux expériences suivantes :

- Première expérience : A 10 mL de solution **B** de nitrate d'argent, on ajoute quelques gouttes de la solution **A**. La quantité d'ions sulfite ajoutée est évaluée à 10^{-7} mole. Il apparaît un précipité blanc de sulfite d'argent.

3.4.1. Interpréter qualitativement la première expérience. Calculer la quantité de précipité formé et la concentration des espèces Ag^+ et SO_3^{2-} à l'équilibre.

3.4.2. Vérifier *a posteriori* que l'on peut négliger la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$.

- Deuxième expérience : A 10 mL de la solution **A**, on ajoute quelques gouttes de la solution **B**. La quantité d'ions Ag^+ ajoutée est évaluée à 10^{-7} mole. La solution reste limpide.

3.4.3. A partir d'un calcul de la concentration des ions Ag^+ et SO_3^{2-} à l'équilibre, montrer que dans la deuxième expérience, le précipité ne peut pas se former.

3.4.4. Vérifier *a posteriori* que le complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ est majoritaire devant les ions Ag^+ .

Troisième Partie : Thermodynamique Chimique (1.5 points)

On donne, à 298 K :

- $E_1(\text{H-H}) = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{comb}}\text{H}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -890.34 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f\text{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.84 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{sub}}\text{H}^\circ(\text{C}_{(\text{graphite})}) = 705.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f\text{H}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.51 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Donner l'expression littérale de $E_i(\text{C-H})$ en fonction des données, puis sa valeur numérique.