

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6 (option PSI) et n°7 (option PC)

### Bactéries sulfato-réductrices

#### I - Production de sulfure d'hydrogène par des bactéries sulfato-réductrices

1) Pour le corps simple  $S_{(s)}$ , le nombre d'oxydation (*n. o.*) du soufre vaut 0.

Pour l'ion monoatomique  $S^{2-}$ , il est égal à la charge de l'ion, soit :  $n. o. (S) = -II$ .

Pour les espèces moléculaires, on trouve le *n. o.* du soufre sachant que la somme des *n. o.* est égale à la charge totale, que  $n. o. (H) = +I$  et que  $n. o. (O) = -II$ .

Ainsi :

<i>n. o.</i> (S)	espèce
+VI	$HSO_4^- ; SO_4^{2-}$
0	$S_{(s)}$
-II	$H_2S_{(aq)}, HS^- ; S^{2-}$

2) Les espèces de *n. o.* le plus élevé sont stables aux potentiels les plus élevés. De plus,  $HSO_4^-$  est l'acide (donneur de  $H^+$ ) du couple  $HSO_4^-/SO_4^{2-}$ , et prédomine donc aux pH les plus faibles.

Ainsi :  $HSO_4^-$  est dans le **domaine A** et  $SO_4^{2-}$  est dans le **domaine B**.

La frontière verticale entre ces deux domaines confirme que les deux espèces ont même *n. o.* : +VI.

Les espèces de *n. o.* le plus bas sont stables aux potentiels les plus bas. De plus  $H_2S$  est l'acide du couple  $H_2S/HS^-$  et  $HS^-$  est l'acide du couple  $HS^-/S^{2-}$ .

Ainsi :  $H_2S_{(aq)}$  est dans le **domaine D**,  $HS^-$  est dans le **domaine E** et  $S^{2-}$  est dans le **domaine F**.

Les frontières verticales entre ces trois domaines confirment que les trois espèces ont même *n. o.* : -II.

Enfin, le soufre  $S_{(s)}$  est dans le **domaine C**, ce qui est cohérent avec son *n. o.* = 0, intermédiaire entre celui de D (-II) et celui de A (+VI).

En résumé :

A : $HSO_4^-$
B : $SO_4^{2-}$
C : $S_{(s)}$
D : $H_2S_{(aq)}$
E : $HS^-$
F : $S^{2-}$

3) Les frontières d'existence sont celles qui délimitent les domaines des corps condensés purs. Ici, seul le soufre solide  $S_{(s)}$  est un corps condensé pur, les frontières d'existence sont donc celles du domaine C : **frontières A/C, B/C, C/D et C/E**.

4) La **frontière C/D** est celle correspondant au couple  $S_{(s)}/H_2S_{(aq)}$ , de demi-équation électronique :  $S_{(s)} + 2e^- + 2H^+ = H_2S_{(aq)}$ . En présence de soufre, on peut exprimer le potentiel d'une solution à l'équilibre par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2}{[H_2S]c^\circ} \right) = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH} - \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[H_2S]}{c^\circ} \right)$$

L'équation de la frontière d'existence C/D s'obtient en écrivant qu'à la limite d'existence du soufre, la concentration des solutés atteint la concentration de tracé. En considérant que dans le domaine D, le seul soluté en concentration non négligeable est  $H_2S_{(aq)}$ , on écrit :  $[H_2S]_{fr} \approx C_{tra}$ , d'où :

$$E_{fr} = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH} - \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{C_{tra}}{c^\circ} \right)$$

Dans le document 2, on lit l'ordonnée à l'origine de cette droite :

$$E_{fr}(\text{pH} = 0) = +0,17 \text{ V} = E^\circ - \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{C_{tra}}{c^\circ} \right)$$

On en déduit :

$$E^\circ = E_{fr}(\text{pH} = 0) + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{C_{tra}}{c^\circ} \right) = +0,14 \text{ V}$$

$$E^\circ = +0,14 \text{ V}$$

5) Comme indiqué dans le document 2, la droite en pointillés correspond au couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ , de demi-équation électronique :  $\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ = H_2O_{(l)}$ , de potentiel standard  $E^{\circ'}$ .

Ainsi, le potentiel d'une solution aqueuse en équilibre avec une atmosphère où la pression partielle de dioxygène est  $p_{O_2}$  s'écrit :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p^\circ}} \left( \frac{[H^+]}{c^\circ} \right)^2 \right)$$

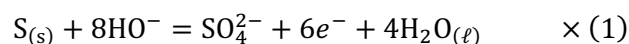
En considérant que le laboratoire est à la pression standard  $p^\circ$ , la pression partielle de  $O_2$  ne peut être supérieure à  $p^\circ$ . De plus, lorsque de l'eau se trouve oxydée, on voit apparaître en son sein des bulles de dioxygène pur, pour lesquelles  $p_{O_2} = p^\circ$ . Ainsi, la pression  $p_{O_2} = p^\circ$  définit la limite d'existence du solvant eau.

La droite en pointillés est la frontière d'existence de l'eau.  
Son équation est :  $E_{fr} = E^{\circ'} - e^\circ \cdot \text{pH}$   
avec :  $E^{\circ'} = 1,23 \text{ V}$

6) Dans la solution initiale, on a :  $[HO^-]_0 = [Na^+]_0 = C_0$ . On calcule le pH de cette solution :

$$\text{pH}_0 = -\log \left( \frac{[H^+]_0}{c^\circ} \right) = -\log \left( \frac{K_e c^\circ}{[HO^-]_0} \right) = 14 + \log C_0 = 12,5$$

On voit sur le diagramme potentiel-pH du soufre que le soufre  $S_{(s)}$  n'est pas stable à ce pH, ni toute autre forme de soufre de  $n.o. = 0$ . Seules les espèces  $SO_4^{2-}$  et  $HS^-$  sont stables, de  $n.o.$  respectifs +VI et -II. On en déduit que le soufre va subir une **dismutation quantitative en milieu basique**, dont on écrit l'équation de réaction :



Dans cette transformation, on constate que  $\frac{n_{(\text{HO}^-)_0}}{5} = \frac{c_0 V_0}{5} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} > \frac{n_0}{4} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ; c'est donc **le soufre  $S_{(s)}$  qui est réactif limitant**. Il restera donc des ions  $\text{HO}^-$  en quantité notable après la réaction, le pH devrait donc peu diminuer et on s'attend à rester hors du domaine d'existence de  $S_{(s)}$  à l'équilibre. La disparition du soufre, corps condensé pur, devrait donc être rigoureusement totale.

Bilan de matière pour une réaction supposée totale :

	$S_{(s)}$	$\text{HO}^-$	$\text{HS}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
apportées	4,0	6,0	0	0
bilan réaction totale	0	1,0	3,0	1,0

(quantités de matière en mmol)

En divisant les quantités obtenues après ce bilan par le volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$  supposé inchangé, on obtient les concentrations :

$$[\text{HO}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (correspondant à : } \text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-] = 11,7)$$

$$[\text{HS}^-] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Sur le diagramme potentiel-pH du soufre, on se situe donc à  $\text{pH} = 11,7$ , très légèrement en-dessous de la frontière B/E. On est donc bien hors du domaine d'existence de  $S_{(s)}$ , et très loin des domaines de tous les autres solutés, qui sont donc en concentration négligeables. Ce résultat est donc bien l'état d'équilibre recherché.

Il reste à calculer les concentrations des espèces minoritaires.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} (c^\circ)^2 = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour les autres, on lit les différents  $\text{p}K_a$  nécessaires sur le diagramme (frontière A/B :

$\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$  ; frontière D/E :  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}/\text{HS}^-) = 7,2$  ; frontière E/F :  $\text{p}K_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,6$ ) et on applique la loi de Guldberg et Waage :

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{K_a c^\circ} = 7,9 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{K_{a1} c^\circ} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HS}^-]c^\circ}{[\text{H}^+]} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Toutes ces concentrations sont bien négligeables.

Après une longue agitation, le soufre disparaît totalement.

Les concentrations des espèces majoritaires sont :

$$[\text{HO}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{HS}^-] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

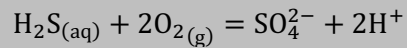
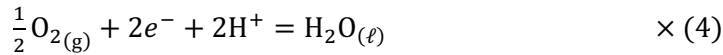
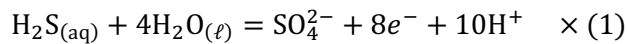
Les concentrations des espèces minoritaires sont :

$$[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH} = 11,7) ; [\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{K_a c^\circ} = 7,9 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}] = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HS}^-]c^\circ}{[\text{H}^+]} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

7) Le potentiel de l'eau en équilibre avec le gaz dioxygène est représenté par la droite en pointillés. À  $\text{pH} = 5,5$ , on voit que l'espèce du soufre stable à ce potentiel est  $\text{SO}_4^{2-}$  (domaine B) et non pas  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$

(domaine D). Ainsi,  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  se trouve oxydé en  $\text{SO}_4^{2-}$  par le dioxygène de l'air, celui-ci étant réduit en eau (couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ ) :



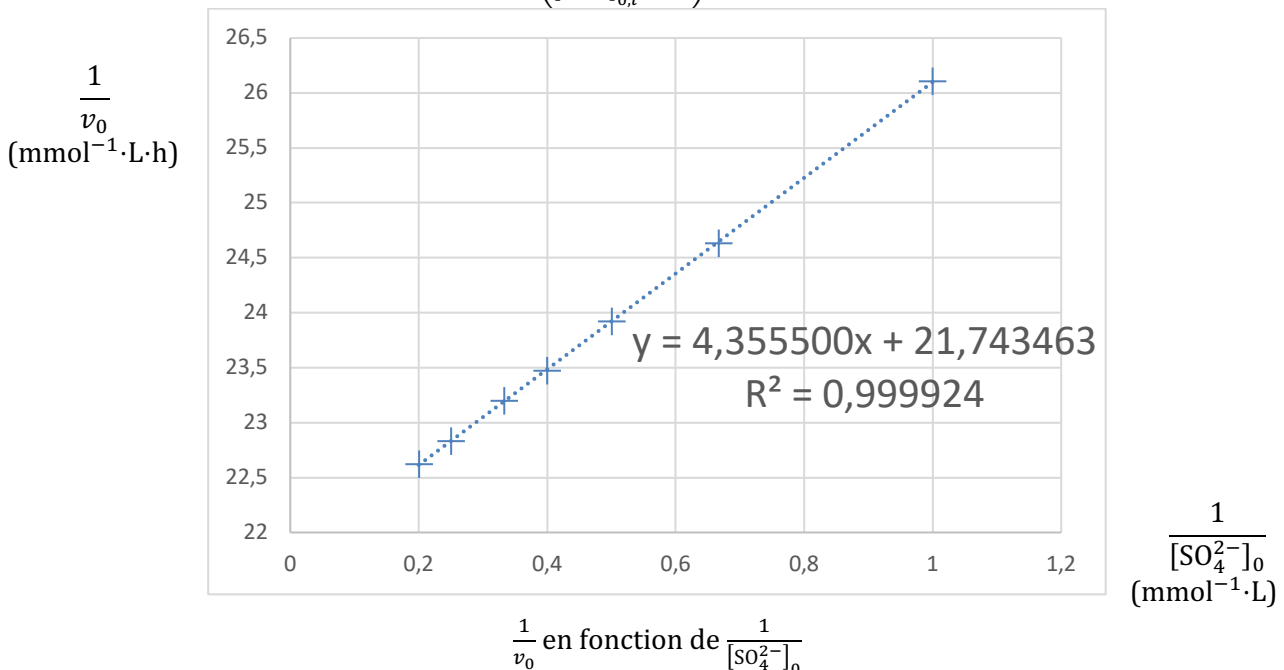
Comme le montre l'équation, cette oxydation s'accompagne de la libération d'ions  $\text{H}^+$ , d'où l'acidification de la solution. Par ailleurs, on sait que les métaux sont généralement de bons réducteurs, sensibles à l'oxydation par les acides (couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ ), d'où « l'attaque » des canalisations mentionnée dans le document 1, conséquence de la réaction précédente.

### Étude d'un problème

8) L'étude cinétique décrite dans le document 3 consiste à mesurer la vitesse initiale  $v_0$  de la réduction  $\text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{bactéries}} \text{HS}^-$  pour différentes concentrations  $[\text{SO}_4^{2-}]_0$ , afin de déterminer les paramètres  $v_{\text{max}}$  et  $K_M$  de la loi cinétique modèle. Pour exploiter ces données, on linéarise la loi modèle en passant à l'inverse :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\text{max}}} + \frac{K_M}{v_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_0}$$

Ainsi, en portant sur un graphe les points  $\left(\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_0}; \frac{1}{v_0}\right)$ , on doit obtenir des points alignés :



On ne dispose pas des barres d'incertitude sur les points, on se contentera donc de dire que les points paraissent très bien alignés : très proches de la droite de régression, sans courbure apparente, avec un coefficient de corrélation très proche de 1 ( $R^2 = 0,99992$ ). On peut donc valider la loi cinétique. La droite de régression possède :

- une ordonnée à l'origine :  $a = 21,7 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}$
- un coefficient directeur :  $b = 4,36 \text{ h}$

Par identification avec la loi modèle, on en tire les paramètres demandés :

$$v_{max} = \frac{1}{a} = 0,046 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$K_M = \frac{b}{a} = 21,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

9) Dans le puits décrit dans le document 4 :  $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette valeur est près de 5 fois supérieure à la constante  $K_M$ , on peut donc a priori négliger celle-ci devant  $[\text{SO}_4^{2-}]$  au numérateur de la loi de vitesse. Dans ces conditions :

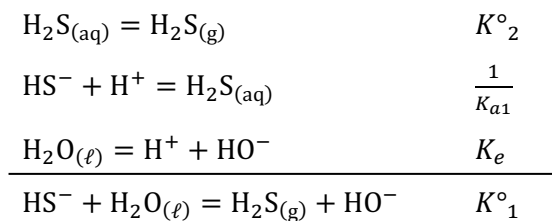
$$v \approx \frac{v_{max}[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \approx v_{max}$$

La vitesse ne dépend alors pas de la concentration  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , autrement dit la réaction est d'ordre zéro.

La constante cinétique est directement la valeur  $v_{max}$  :

$$v \approx v_{max} = 0,046 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

10) La réaction (1) peut être écrite comme la **somme** des trois équations de réaction suivantes :



La constante  $K^\circ_1$  est donc le **produit** des constantes d'équilibre des trois réactions :

$$K^\circ_1 = \frac{K^\circ_2 K_e}{K_{a1}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

Note : la valeur  $K_{a1} = 10^{-7,2}$  a été déterminée à la question 6 (pH de la frontière D/E).

11) Lorsque les bactéries créent des ions  $\text{HS}^-$  par la réaction de réduction des ions sulfate, une partie reste dissoute dans l'eau du puits ( $\text{HS}^-$  étant la forme prédominante à  $\text{pH} = 8,0$ , on néglige  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  et  $\text{S}^{2-}$ ), de volume  $V_{aq}$ , et une autre partie est libérée dans l'atmosphère du puits, de volume  $V_g$ , sous forme de  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ , comme en rend compte la réaction (1). On peut donc écrire :

$$n_{tot} = [\text{HS}^-]V_{aq} + n_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}$$

Par application de la loi de Guldberg et Waage à l'équilibre (1), on obtient :

$$K^\circ_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}[\text{HO}^-]}{p^\circ[\text{HS}^-]}$$

Par application de la loi des gaz parfaits dans l'atmosphère du puits, on trouve :

$$p_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}V_g = n_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}RT$$

Ainsi :

$$n_{tot} = \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}[\text{HO}^-]}{K^\circ_1 p^\circ} \right) V_{aq} + \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}V_g}{RT}$$

... ce qui donne bien la relation demandée :

$$n_{tot} = p_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}} \left( \frac{V_{aq} \times [\text{HO}^-]}{K^\circ_1 p^\circ} + \frac{V_g}{RT} \right)$$

12) On détermine la valeur des paramètres du problème :

- la profondeur d'eau est  $p = 50,0$  cm dans un cylindre de section  $S = 1,00$  m<sup>2</sup>, soit  $V_{aq} =$

$S \times p = 500$  L ;

- la hauteur d'air restant dans le puits est donc  $h = 1,00$  m, d'où le volume de phase gazeuse :

$V_g = S \times h = 1,00$  m<sup>3</sup> ;

- le pH de l'eau du puits valant 8,0,  $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>.

On sait, d'après le document 1, que l'atmosphère du puits présente un danger à partir de  $p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})} = 100 \cdot 10^{-6}$  bar = 10,0 Pa. On peut donc calculer la quantité totale d'ions HS<sup>-</sup> que doivent produire les bactéries pour atteindre cette pression en utilisant la relation de la question précédente :

$$n_{tot} = p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})} \left( \frac{V_{aq} \times [\text{HO}^-]}{K_1 p^\circ} + \frac{V_g}{RT} \right) = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Enfin, on utilise le résultat de la question 9, qui indique que les bactéries produisent ces ions HS<sup>-</sup> à la vitesse volumique constante :  $v = 0,046$  mmol·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Pour produire la quantité  $n_{tot}$ , il faut donc une durée :

$$\Delta t = \frac{n_{tot}}{vV_{aq}} = 0,243 \text{ h} \approx 15 \text{ min}$$

L'air du puits présente une toxicité aiguë au bout de 15 minutes.

## II - Traitement des eaux de ruissellement chargées en cations métalliques

13) Dans une solution contenant une concentration  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, le précipité Fe(OH)<sub>2(s)</sub> apparaît dès que :

$$Q = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3} > K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)$$

$$[\text{HO}^-] > \sqrt{\frac{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)(c^\circ)^3}{C_{\text{Fe}^{2+}}}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à un pH minimum de  $\text{pH}_{min} = 14 + \log 1,6 \cdot 10^{-6} = 8,2$ .

De même, dans une solution contenant une concentration  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, le précipité Cu(OH)<sub>2(s)</sub> apparaît dès que :

$$Q = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3} > K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$$

$$[\text{HO}^-] > \sqrt{\frac{K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)(c^\circ)^3}{C_{\text{Cu}^{2+}}}} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à un pH minimum de  $\text{pH}_{min} = 14 + \log 1,8 \cdot 10^{-8} = 6,2$ .

Le précipité Fe(OH)<sub>2(s)</sub> apparaît pour pH > 8,2.  
Le précipité Cu(OH)<sub>2(s)</sub> apparaît pour pH > 6,2.

Dans l'eau de ruissellement de la mine de fer, le pH vaut 3,6 : ces précipités d'hydroxyde ne peuvent donc pas se former.

14) On constate dans le document 5 que la concentration en ions Cu<sup>2+</sup> diminue dès le début de l'étude. Comme le milieu est trop acide pour que Cu(OH)<sub>2(s)</sub> puisse se former, ceci ne peut être dû qu'à

la réaction de précipitation :  $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}_{(s)}$ , au fur et à mesure que les bactéries produisent les ions sulfure  $\text{S}^{2-}$  (en équilibre avec les formes  $\text{HS}^-$  et  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ , cette dernière espèce étant largement majoritaire à ce pH).

Dans le même temps, on constate une augmentation de la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ceci est dû à la dissolution de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  contenu dans la terre, qui devrait à terme être totale à ce pH mais qui est visiblement très lente. On peut supposer que le précipité  $\text{FeS}_{(s)}$  ne se forme pas du tout dans ces conditions (« les précipitations ne sont pas simultanées »).

On a donc pendant cette phase :  $Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{(c^0)^2} > K_s(\text{CuS})$  et  $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{(c^0)^2} < K_s(\text{FeS})$ , alors que  $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{Fe}^{2+}]$ . Par conséquent, on a nécessairement :

$$K_s(\text{FeS}) > K_s(\text{CuS})$$

On conclut :

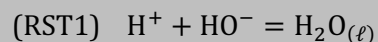
$$\begin{array}{l} pK_s(\text{FeS}) < pK_s(\text{CuS}) : \\ \text{CuS}_{(s)} \text{ est moins soluble que } \text{FeS}_{(s)}. \end{array}$$

**15)** Comme on l'a dit à la question précédente :

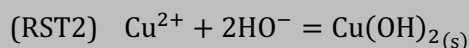
- la baisse de  $[\text{Cu}^{2+}]$  au cours du temps est due à la réaction de précipitation :  $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}_{(s)}$  consécutive à la production des ions sulfure par les bactéries. Le précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$  ne peut se former à  $\text{pH} = 3,6$  d'après la question 13.
- la hausse de  $[\text{Fe}^{2+}]$  au cours du temps est due à la dissolution progressive de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  : la question 13 montre en effet que la solution ne peut être saturée en  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  à  $\text{pH} = 3,6$ . L'équation de réaction, dans ce milieu acide, est :  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ .

**16)** On prélève  $V_0 = 5,0$  mL de solution, que l'on soumet à une filtration. Il n'y a donc aucun précipité présent au début du titrage. La courbe de titrage fournie indique que le pH initial est égal à 3,6, ce qui est bien le pH de la solution  $S_0$ .

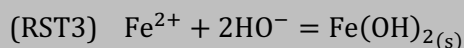
On ajoute alors la solution d'hydroxyde de sodium ; le réactif titrant est donc le soluté  $\text{HO}^-$ . Les précipités  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  ne pouvant se former qu'à partir de pH de l'ordre de 6,2 et 8,2 respectivement, les ions  $\text{HO}^-$  ne peuvent au début réagir qu'avec les ions  $\text{H}^+$  responsables de l'acidité initiale. D'où la première réaction support de titrage :



À la fin de la réaction (RST1), lorsque les ions  $\text{H}^+$  sont épuisés, on observe un saut de pH (à  $V_{E1} = 1,3$  mL). Ce saut est brusquement interrompu par un **point anguleux**, dès que le pH atteint une valeur comprise entre 6,5 et 7,0. Ceci indique **l'apparition d'un précipité**, qui ne peut être que  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ , puisque le pH est proche de 6,2, valeur calculée à la question 13 (le pH de saturation est légèrement supérieur à 6,2 car  $[\text{Cu}^{2+}]$  est plus faible que dans  $S_0$ ). La deuxième réaction support de titrage est donc la précipitation :



À la fin de la réaction (RST2), lorsque les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont épuisés, on observe un saut de pH (à  $V_{E2} = 2,9$  mL pour la courbe bleue). Ce saut est brusquement interrompu par un nouveau **point anguleux**, dès que le pH atteint une valeur proche de 8,2. Comme on l'a vu à la question 13, cela indique **l'apparition du précipité**  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ . La troisième réaction support de titrage est donc :



À la fin de la réaction (RST3), lorsque les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont épuisés, on observe un saut de pH, moins marqué que les précédents et ressemblant plus à une vague. Pour la courbe bleue, on estime :  $V_{E3} \approx 6,0$  mL.

On observe un saut de pH marqué à la fin de (RST1) et à la fin de (RST2) :

Les titrages sont successifs.

17) On sait que  $\text{pH} = 3,6$ . On en déduit :

$$[\text{H}^+] = (10^{-\text{pH}})c^{\circ} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Par ailleurs, d'après le premier saut de pH à  $V_{E1} = 1,3 \text{ mL}$ , on déduit que l'échantillon contenait :

$$n_{\text{H}^+} = CV_{E1} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

D'où la concentration de  $\text{H}^+$  dans la solution :

$$[\text{H}^+] = \frac{n_{\text{H}^+}}{V_0} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces deux résultats sont cohérents, mais le **résultat issu du titrage est plus précis**. En effet, étant donné la précision d'un pH-mètre et l'utilisation de la formule  $10^{-\text{pH}}$ , on ne peut obtenir ainsi la concentration  $[\text{H}^+]$  qu'avec une incertitude de l'ordre de 10 à 20%.

En revanche, le saut de pH étant très net ici, la mesure de  $V_{E1}$  ne devrait pas excéder une incertitude de 0,1 mL, soit environ 8%, ce qui est élevé pour un titrage à cause de la faible valeur de  $V_{E1}$ , mais qui est tout de même plus précis que le calcul issu de la mesure du pH. On retient donc :

Dans  $S_0$ , on a :  $[\text{H}^+] = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

18) Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont titrés entre  $V_{E1} = 1,3 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 2,9 \text{ mL}$  selon la réaction (RST2). On en déduit que l'échantillon correspondant à la courbe bleue contenait :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{2} = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

D'où la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{V_0} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont titrés entre  $V_{E2} = 2,9 \text{ mL}$  et  $V_{E3} \approx 6,0 \text{ mL}$  selon la réaction (RST3). On en déduit que l'échantillon correspondant à la courbe bleue contenait :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C(V_{E3} - V_{E2})}{2} \approx 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

D'où la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{V_0} \approx 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ce dernier résultat manque de précision étant donné la difficulté de mesurer  $V_{E3}$ .

On conclut :

D'après le titrage (courbe bleue), on trouve :  
 $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{Fe}^{2+}} \approx 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
qui sont bien les concentrations de la solution  $S_0$  initiale.

19) D'après le document 5, la solution contient de moins en moins d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et de plus en plus d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  au cours du temps. On doit donc observer un écart ( $V_{E2} - V_{E1}$ ) qui se réduit et un écart ( $V_{E3} - V_{E2}$ ) qui augmente :

Par ordre chronologique, les courbes de titrage sont donc :  
bleue, puis rouge, puis verte, puis violette.



**20)** À partir de 35 jours, il n'y a quasiment plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution. La (RST2) n'a donc plus lieu d'être, et le saut de pH à  $V_{E1}$  sera interrompu vers  $\text{pH} \approx 8,2$  par le début de précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ .

Par ailleurs, les ions  $\text{S}^{2-}$  n'étant plus consommés par la précipitation avec  $\text{Cu}^{2+}$ , leur concentration va pouvoir augmenter jusqu'à atteindre la saturation de  $\text{FeS}_{(s)}$ . On prévoit donc, en prolongeant la deuxième courbe du document 5, à observer une **baisse progressive de la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$**  (« la précipitation de  $\text{FeS}_{(s)}$  est plus rapide que la dissolution de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  »). Lors du titrage, cela se traduira par un saut de pH plus précoce.

Pour la courbe violette, il fallait environ 8,0 mL de soude pour titrer les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , on peut proposer par exemple 7,5 mL pour une analyse à 40 jours et 7,0 mL pour une analyse à 45 jours (courbes orange) :

