

Année scolaire
2021/2022

Classes de PCSI 3 option PC
et de PCSI 1,2,3 option PSI

Devoir surveillé de chimie n°7a (option PC) et n°6 (option PSI)

Ce devoir de chimie inorganique est d'une durée de 2 heures.

En option PC, il est complété par un devoir de chimie organique, d'une durée de 1 heure, à rédiger obligatoirement sur une copie séparée.

Usage des calculatrices : autorisé

Les deux parties de ce sujet sont indépendantes.

On rappelle que les réponses doivent être justifiées, les résultats numériques encadrés et la présentation soignée. Il en sera tenu compte dans la notation.

On rappelle la valeur de la constante de Nernst : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C

I) Détermination de l'épaisseur de zinc déposé sur une rondelle

N.B. Dans cette partie, les valeurs expérimentales fournies sont présentées sous la forme : $x = a \pm u(x)$, où $u(x)$ représente l'incertitude-type associée à la valeur a .

On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposé sur une rondelle en acier.

La surface métallique $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$ de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer en ions solubles Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Ce traitement conduit à l'obtention d'une solution S_0 d'un volume total $V_0 = 100,0 \pm 0,2 \text{ mL}$ contenant tous les ions cités ci-avant.

Dissolution de la rondelle dans l'acide nitrique, obtention de la solution S_0

L'acide nitrique pur se présente sous forme d'un liquide moléculaire de formule $\text{HNO}_{3(\ell)}$, très soluble dans l'eau.

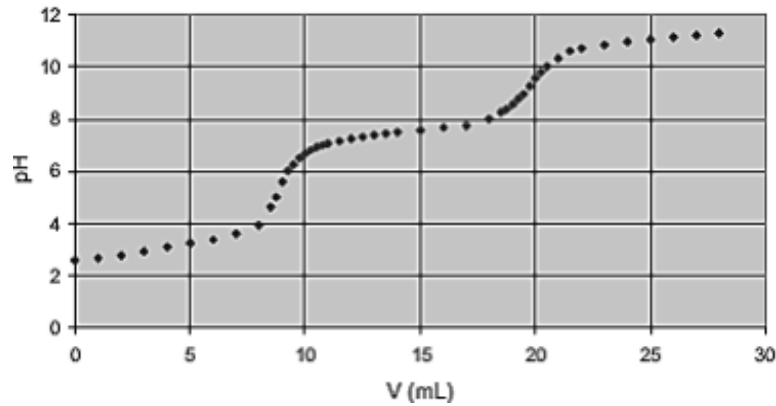
- 1) Rappeler quels sont les ions contenus dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Justifier la réponse en écrivant la(les) réaction(s) se produisant lorsqu'on dissout de l'acide nitrique initialement pur dans de l'eau.
- 2) Écrire l'équation de la réaction quantitative qui se produit lorsque la surface en zinc de la rondelle est traitée par la solution aqueuse d'acide nitrique en excès lors de la constitution de la solution S_0 .

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ ($E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$) et $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}$ ($E^\circ_2 = +0,96 \text{ V}$).

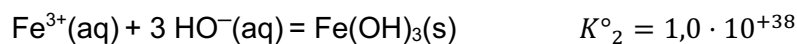
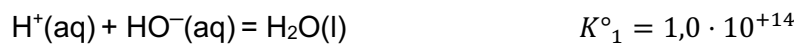
Titrages

Le titrage pH-métrique simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , suivi du titrage redox des ions Fe^{2+} permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur de zinc déposé sur la surface de la rondelle.

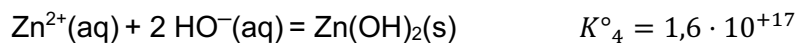
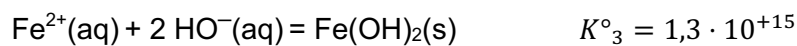
Dans un premier temps, on titre par pH-métrie un volume $V_1 = 50,0 \pm 0,2$ mL de la solution S_0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration $C = 0,0500 \pm 0,0003$ mol·L⁻¹. La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts :



- le premier saut pour un volume versé $V_{eq1} = 8,8 \pm 0,2$ mL correspond au titrage simultané des ions H^+ et Fe^{3+} selon les équations :



- le second saut pour un volume versé $V_{eq2} = 19,8 \pm 0,2$ mL correspond au titrage simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} selon les équations :



- Rappeler le nom des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique. À quel appareil de mesure doit-on les relier ?
- En considérant une solution qui contiendrait des ions Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} , chacun dans une concentration usuelle de $C_{tra} = 0,1$ mol·L⁻¹, déterminer à partir de quelle valeur de la concentration en ions HO^- les précipités $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ commencent à se former.
- En déduire sous forme de diagrammes **d'abscisse pH** les domaines de stabilité des couples de précipitation $Zn(OH)_2/Zn^{2+}$, $Fe(OH)_2/Fe^{2+}$ et $Fe(OH)_3/Fe^{3+}$, en précisant si les frontières sont des frontières d'existence ou de prédominance.
- En faisant le lien entre le diagramme précédent et la courbe pH-métrique du titrage, justifier que les ions H^+ et Fe^{3+} soient titrés simultanément, et avant les ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , eux-mêmes titrés simultanément.
- Déterminer la quantité de matière totale en ions Zn^{2+} et Fe^{2+} dans l'échantillon titré, assortie de son incertitude.
- En déduire la quantité de matière totale en ions Zn^{2+} et Fe^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 , assortie de son incertitude.
- Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier ? Sinon, quel bidon choisir pour le rejet ?

Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré rédox (ferroïne) un volume $V_2 = 10,00 \pm 0,04$ mL de la solution S_0 par une solution de sulfate cérique ($Ce^{4+} + SO_4^{2-}$) à la concentration $C' = (2,200 \pm 0,015) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Seuls les ions Fe^{2+} réagissent selon l'équation : $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$
Le volume versé à l'équivalence vaut $V_{eq3} = 18,3 \pm 0,2$ mL.

- 10) Déterminer la quantité de matière en ions Fe^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 , assortie de son incertitude.
- 11) En déduire la quantité de matière en ions Zn^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 et son incertitude.
- 12) En déduire l'épaisseur e de zinc déposé sur la rondelle en μm et son incertitude.
Masse molaire du zinc : $M = 65,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique du zinc : $\rho = 7,134 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

II) Éliminer d'une eau le fer et le manganèse

Le fer et le manganèse sont deux éléments abondants dans les eaux fluviales et les eaux usées de certaines industries. Ils y sont présents majoritairement sous forme d'ions au nombre d'oxydation +II. Pour les eaux destinées au réseau d'eau potable, les taux de ces éléments sont régulés à la fois pour la couleur, le goût et l'odeur qu'ils peuvent créer. La stratégie pour les éliminer consiste à opérer des transformations chimiques afin de former des solides qui sont retirés par filtration.

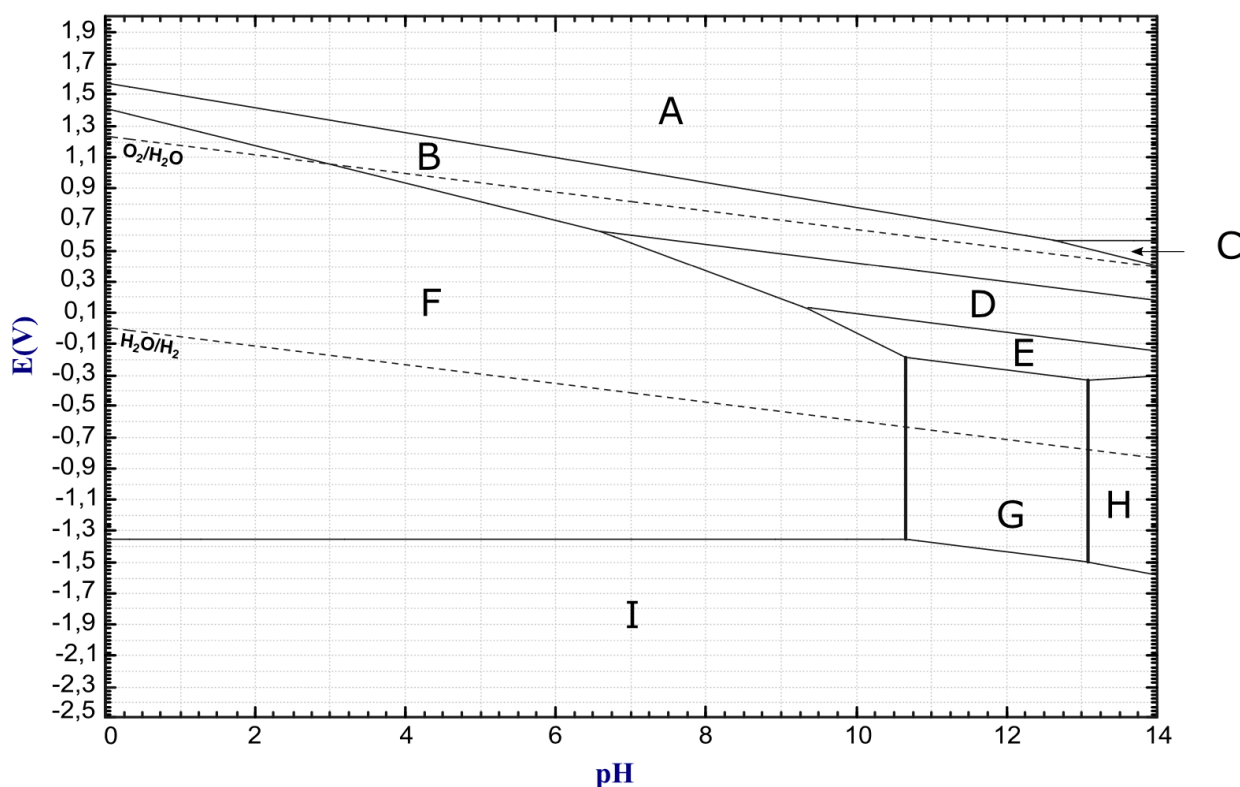
A) Traitement d'une eau contenant du manganèse

- 1) Le manganèse est situé dans la quatrième période du tableau périodique et à la colonne n°7. En déduire sa configuration électronique, son numéro atomique et son nombre d'électrons de valence.
- 2) On rappelle que l'ion permanganate est l'ion de formule MnO_4^- . Déterminer la géométrie de cet ion par la méthode VSEPR et le dessiner (rappel : les quatre liaisons Mn-O sont rigoureusement de même longueur dans cet ion).

Pour comprendre les traitements mis en place pour le manganèse, il convient d'utiliser le diagramme potentiel-pH de cet élément, fourni ci-après avec des domaines repérés par les lettres A à I.

Diagramme potentiel-pH du manganèse à 25 °C

$$C_T = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Les différentes espèces à placer dans ce diagramme sont : $\text{Mn}_{(s)}$; $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$; $\text{MnO}_4^-_{(aq)}$; $\text{Mn}_2\text{O}_3_{(s)}$; $\text{MnO}_2_{(s)}$; $\text{Mn}_3\text{O}_4_{(s)}$; $\text{Mn}(\text{OH})_2_{(s)}$; $\text{HMnO}_2^-_{(aq)}$; $\text{MnO}_4^{2-}_{(aq)}$.

- 3) Montrer que $\text{Mn}(\text{OH})_2_{(s)}$ est un hydroxyde amphotère.
- 4) Attribuer chacun des domaines notés A à I à l'espèce du manganèse qui lui correspond.
- 5) Parmi toutes les frontières de ce diagramme, une seule peut être qualifiée de frontière de prédominance. Laquelle ? Comment qualifie-t-on les autres frontières ?
- 6) Déterminer par le calcul la valeur du coefficient directeur de la frontière séparant les domaines E et G.
- 7) Commenter la stabilité des ions permanganate dans l'eau. Écrire l'équation de la réaction quantitative qui devrait se produire lorsqu'on introduit des ions MnO_4^- dans une eau acide de $\text{pH} = 2,0$. Proposer une explication au fait que, malgré tout, les solutions aqueuses de permanganate existent.
- 8) Pour traiter des eaux contenant du manganèse, il est nécessaire d'utiliser de puissants oxydants comme l'ozone, le dichlore ou le permanganate de potassium. Écrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu lors de l'ajout d'une solution de permanganate de potassium sur une eau à $\text{pH} = 6,0$ contenant des ions Mn^{2+} .

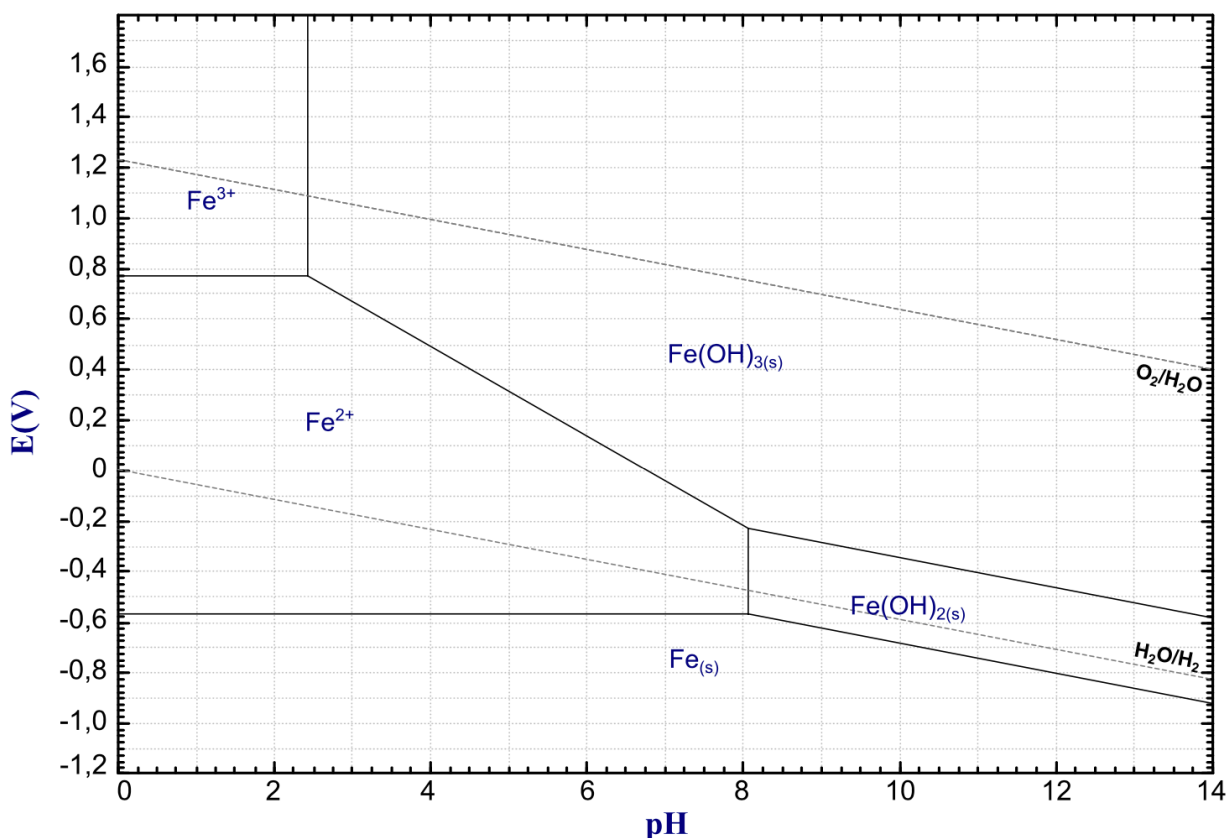
B) Traitements d'une eau contenant du fer

Pour éliminer le fer, un traitement simple et efficace est d'effectuer une aération de l'eau. De l'air est injecté dans la solution pour atteindre la saturation en dioxygène dans l'eau et le solide qui se forme est filtré. Dans cette partie, la concentration classique en ions Fe^{2+} dans les eaux à purifier vaut $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On considère une eau à $\text{pH} = 7,5$ à 25°C contenant des ions Fe^{2+} et on fournit le diagramme potentiel-pH du fer :

Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C

$$C_T = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



- 9) Prédire la réaction qui est susceptible de se produire lors de la saturation de l'eau par le dioxygène (on l'équilibrera avec des ions HO^-). Par des arguments basés sur le diagramme potentiel-pH et sans faire de calcul, indiquer si cette réaction devrait être quantitative à l'équilibre.

La réponse à la question précédente est basée sur des considérations thermodynamiques. Il est par ailleurs nécessaire d'étudier la cinétique de la réaction, afin d'optimiser l'opération d'aération et en particulier de connaître la durée nécessaire à la consommation du fer (II) dissous.

La loi de vitesse postulée est du type :

$$v = k \times [\text{Fe}^{2+}]^a \times [\text{HO}^-]^b \times (p_{\text{O}_2})^c$$

Dans une première série d'expériences, trois solutions, dont la concentration initiale en ions fer (II) est identique ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), sont préparées à 25°C. La valeur du pOH de chacune de ces solutions est fixée par l'utilisation d'un tampon ajusté en début de réaction (pOH = 6,21 ; 6,39 et 6,52). Enfin, la réaction d'oxydation des ions fer (II) est réalisée à la pression atmosphérique pour une composition normale de l'air. La concentration en ions fer (II) dans le milieu est mesurée au cours du temps par dosage spectrophotométrique.

Les graphes présentés sur la figure 1 ci-après montrent l'évolution de $y = \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0}\right)$ au cours du temps :

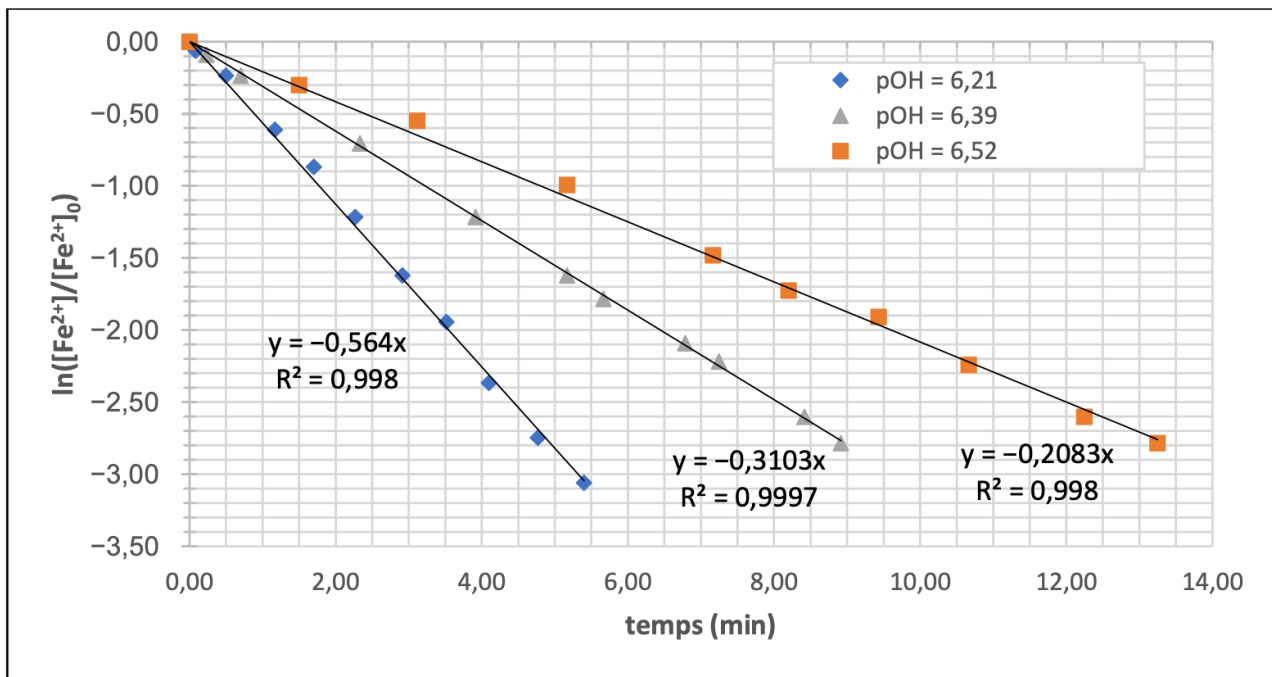


Figure 1 : évolution du logarithme népérien de la concentration en ions Fe^{2+} au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions Fe^{2+} pour trois valeurs de pOH indiquées en légende.

- 10) Le paramètre statistique R^2 n'est pas le plus pertinent pour juger si des valeurs expérimentales sont en adéquation avec un modèle linéaire. Si on dispose de l'incertitude $u(y)$ associée à chaque valeur de y et si l'incertitude $u(t)$ sur les dates des différents relevés est négligeable (acquisition informatisée), l'étude des **résidus normalisés** est beaucoup plus pertinente. En prenant l'exemple du point ($t = 1,50$ min ; $y = -0,299$; $u(y) = 0,060$) de l'expérience à $pOH = 6,52$, rappeler la définition du résidu normalisé et donner sa valeur pour ce point.
- 11) En analysant la figure 1 et sachant que tous les résidus normalisés ont une valeur absolue inférieure à 2, peut-on valider l'hypothèse que l'ensemble de ces trois expériences suivent un modèle linéaire pour la fonction $y = f(t)$?
- 12) En déduire la valeur de l'ordre partiel a en ions fer (II) pour cette réaction, en explicitant soigneusement la démarche.

Pour continuer l'étude, une autre série d'expériences est menée, en modifiant à chaque fois la pression en dioxygène et/ou la concentration en ions hydroxyde. La concentration initiale en ions fer (II) est la même que celle de la première série ($[Fe^{2+}]_0 = 40,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La température est plus élevée que dans la première série, mais identique pour toutes les expériences. Pour chaque expérience, on porte $y = \ln\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0}\right)$ en fonction du temps et on en détermine la pente comme précédemment.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau ci-après :

P_{O_2} (atm)	0,209	0,209	0,209	0,209	0,209	0,209	0,107	0,153	0,174	0,184	0,195
$10^8 \times [HO^-]$ (mol.L ⁻¹)	3,16	4,00	4,56	5,02	7,25	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
$100 \times$ pente (min ⁻¹)	-1,68	-2,63	-3,45	-4,33	-8,90	-16,83	-8,50	-12,20	-13,70	-14,60	-15,70

- 13) En expliquant la méthode utilisée, déterminer les ordres partiels b et c correspondant respectivement aux ions hydroxyde et à la pression en dioxygène.