

CCP, PSI, 2013

6. Par définition

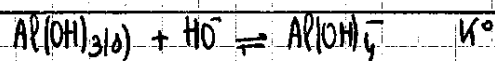
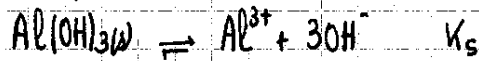
 K_s : produit de solubilité

 β : constante globale de formation

Nom du complexe: ion tétrahydroxoaluminate (III)

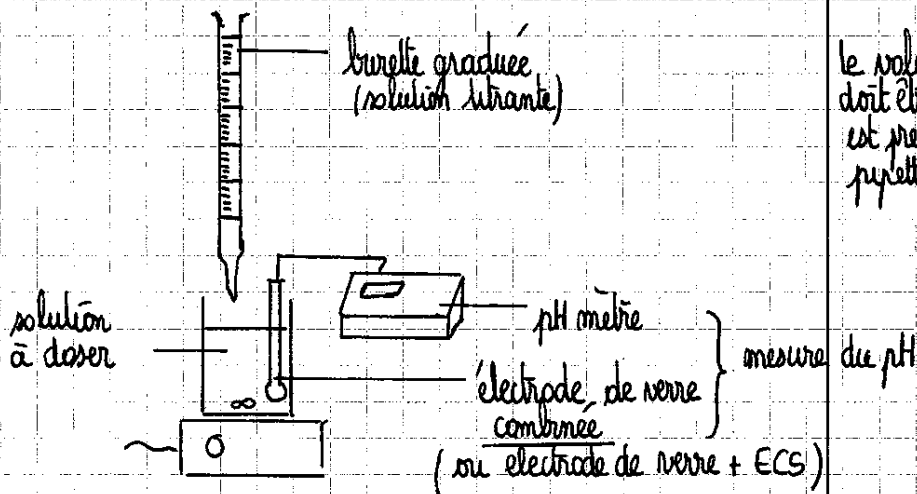
→ Remarque: la nomenclature des complexes n'est plus au programme.

7. L'équilibre proposé peut se décomposer selon:



$$K^\circ = K_s \beta$$

8. Dispositif expérimental



le volume de la solution que l'on dose doit être connu avec précision: elle est prélevée à l'aide d'une pipette jaugée

9. La pH-métrie est un cas particulier de potentiométrie: on mesure une différence de potentiel entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) et une électrode de référence.

L'électrode indicatrice du pH est l'électrode de verre

 D'où réponse à la question grandeur mesurée: $U = E_{\text{verre}} - E_{\text{ECS}}$

→ Pour l'électrode de verre combinée, électrode de verre et électrode de référence sont réunies dans le même corps d'électrode.

$$\text{On a } E_{\text{verre}} = a - b \text{ pH}$$

, a et b constantes dépendant de T: elles doivent être fixées avant toute mesure: c'est l'inter et de l'étalonnage du pH-mètre réalisé avec des solutions tampon.

10. Remarques préliminaires

- le trouble d'une solution est interprété généralement par la présence d'un solide ou précipité. Il s'agit ici de $Al(OH)_3(s)$
- les complexes sont généralement des espèces solubles en toutes proportions dans l'eau. Alors si le complexe $Al(OH)_4^-$ est l'espèce prédominante en solution, la solution sera claire et limpide.

Analyse de la courbe de dosage :

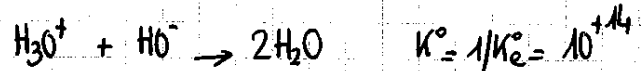
- S'interroger sur les espèces présentes majoritairement dans la solution à doser puis
- S'interroger sur les réactions qui peuvent se produire entre ces espèces et celles contenues dans la solution titrante (Se reporter aux données ou indications relatives aux propriétés chimiques : $K_a \rightarrow$ propriétés acido-basiques.
 $K_s \rightarrow$ précipitation
 $\beta, K_d \rightarrow$ complexation
 $E^0 \rightarrow$ propriétés redox
- Un dosage est basé sur une réaction support qui doit être quantitative ($\rightarrow$ calcul de $K^0 > 10^4$) et instantanée.

Solution à doser,
espèces introduites

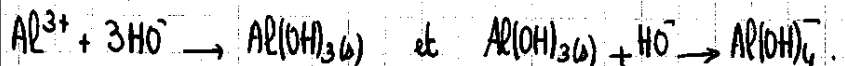
Acide, minérale : H_3O^+ , NO_3^{2-}
Sulfate d'Aluminium : Al^{3+} , SO_4^{2-}

Solution titrante

Saude : Na^+ , HO^-

Réactions possibles

- Réactions entre Al^{3+} et HO^- : d'abord précipitation (nbre de HO^- de la précipité < nbre de HO^- dans le complexe) puis complexation, soit



L'ordre dans lequel ces réactions se produisent se déduit des observations fournies.

$0 < V < 3,7 \text{ mL}$	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	①
$3,7 < V < 13,8 \text{ mL}$	$Al^{3+} + 3HO^- \rightarrow Al(OH)_3(s)$	②
$13,8 < V < 17,2 \text{ mL}$	$Al(OH)_3(s) + HO^- \rightarrow Al(OH)_4^-$	③

Remarque : composition du contenu du bécher en fonction du volume V de soude versé.

On pose $V_0 = 40 \text{ mL}$, volume de la solution initiale.

$C_H = 9,1 \text{ mol L}^{-1}$, concentration en acide nitrique

$C_S = 1 \text{ mol L}^{-1}$, concentration de la solution de soude

C_{AL} la concentration initiale en ions aluminium

$C_{AL} = [Al^{3+}]_0$.

	$V = 0 \text{ mL}$	$V < 3,7 \text{ mL}$ $= V_{e1}$	$3,7 < V < 13,8 \text{ mL}$ $= V_{e2}$	$13,8 < V < 17,2 \text{ mL}$	$V > 17,2 \text{ mL}$
H_3O^+	$C_H V_0$	$C_H V_0 - C_S V$	-	-	-
Al^{3+}	$C_{AL} V_0$	$C_{AL} V_0$	$C_{AL} V_0 - \frac{1}{3}(C_S V - C_S V_{e1})$	-	-
$Al(OH)_3(s)$	-	-	$\frac{1}{3}(C_S V - C_S V_{e1})$	$C_{AL} V_0 - C_S(V - V_{e2})$	-
$Al(OH)_4^-$	-	-	-	$C_S(V - V_{e2})$	$C_{AL} V_0$

Réaction ①

Réaction ②

Réaction ③

Pour $V = V_{e1} \approx 3,7 \text{ mL}$: la réaction ① est terminée ; tous les ions H^+ ont été consommés.

$V = V_{e2} = 13,8 \text{ mL}$: la réaction ② est terminée, tous les ions Al^{3+} ont été consommés et l'aluminium se trouve sous forme de précipité. On a alors la quantité maximale de précipité soit

$$m(Al(OH)_3(s)) = m(Al^{3+})_{\text{initial}} = C_{AL} V_0.$$

mais en se basant sur la stoechiométrie de la réaction ②

$$\frac{m(H^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}}}{3} = \frac{m(Al^{3+})_0}{1} \quad \text{soit} \quad \frac{C_S(V_{e2} - V_{e1})}{3} = C_{AL} V_0.$$

Pour $13,8 \text{ mL} < V < 17,2 \text{ mL}$; le précipité est transformé en complexe.

Pour $V \approx 17,2 \text{ mL}$: l'aluminium se trouve "uniquement" sous forme de complexe $Al(OH)_4^-$.

11 - Pour un dosage, le point fondamental est le point équivalent, les concentrations cherchées se déduisent des relations aux équivalences.

La concentration C de la solution en sulfate d'aluminium est liée à la concentration en ions aluminium par la relation : $C_{AL} = 2C$.

Et C_{AL} se déduit de la relation à l'équivalence écrite ci-dessus $C_{AL} V_0 = \frac{1}{3} C_S (V_{e2} - V_{e1})$

Soit

$$C = \frac{1}{6} C_S \frac{(V_{e2} - V_{e1})}{V_0}$$

AN :

$$C = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

On peut aussi utiliser la relation à l'équivalence associée à la réaction ③.

$$\frac{n(\text{HO}^-)_{V_{e2} \rightarrow V_{e3}}}{1} = \frac{n(\text{Al(OH)}_3)_V}{1} = \frac{n(\text{Al}^{3+})_0}{1}$$

soit $C_S(V_{e3} - V_{e2}) = C_{AL} V_0$

AN $C_{AL} = \frac{1 \times (17,2 - 13,8)}{40} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

et $C = C_{AL}/2 = 4,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

12. D'après les observations fournies, on peut considérer que $V = 3,7 \text{ mL}$ correspond au volume d'apparition du précipité $\text{Al(OH)}_3(s)$.

On la condition de précipitation s'écrit $Q_r > K_S$ soit $[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \geq K_S$

Juste à l'apparition on peut faire l'approximation que $n(\text{Al}^{3+}) \approx n(\text{Al}^{3+})_{\text{initial}}$ de la solution
soit en tenant compte du volume introduit : $[\text{Al}^{3+}] = \frac{C_{AL} V_0}{V_0 + V}$

On donne $\text{pH} = 3,7$ soit $[\text{HO}^-] = 10^{-(14-3,7)} = 10^{-10,3}$

D'où $K_S = [\text{Al}^{3+}]_{3,7} [\text{HO}^-]_{3,7}^3 = \frac{4,2 \cdot 10^{-2} \times 40}{40 + 3,7} \times 10^{-3 \times 10,3} = 3,8 \cdot 10^{-2}$

$K_S = 4,84 \cdot 10^{-33}$ ou $\text{p}K_S = 32,3$

Si on ne tient pas compte de la dilution :

$[\text{Al}^{3+}]_{3,7} \approx [\text{Al}^{3+}]_0 = C_{AL} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
 $K_S = 5,29 \cdot 10^{-33}$, $\text{p}K_S = 32,28 \dots$!

On considère ensuite la réaction ③ : $\text{Al(OH)}_3(s) + \text{HO}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_4^-$ de constante $K^\circ = K_f \beta$.

On $K^\circ = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{HO}^-]}$: on cherche un point où la valeur des 2 concentrations est connue...

Si on se place à 17,2 mL, cette réaction est pratiquement terminée, autrement dit $n(\text{Al(OH)}_4^-)_{\text{formé}} \approx n(\text{Al}^{3+})_{\text{initial}}$ et on donne $\text{pH} = 11,2$.

On obtient alors $[\text{Al(OH)}_4^-] = \frac{C_{AL} V_0}{V_0 + 17,2}$ et $[\text{HO}^-] = 10^{-2,8}$.

D'où $K^\circ = \frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2,8}} = 20,3$ et

$\beta = \frac{K^\circ}{K_S} = \frac{20,3}{4,84 \cdot 10^{-33}} = 4,2 \cdot 10^{33}$, $\log \beta = 33,6$

C. Diagramme E-pH de l'eau

13. H_2O oxydant associé au couple H_2O/H_2 : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

H_2O réducteur associé au couple O_2/H_2O : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

Par application de la relation de Nernst, on obtient ; à 25°C, $E_1 = -0,06 \text{ pH} - 0,03 \log \frac{P_{H_2}}{P^\circ}$

$$E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$$

Avec $P_{H_2} = 1 = P_{O_2}$, l'égalisation des 2 droites est

$$E_1 = -0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

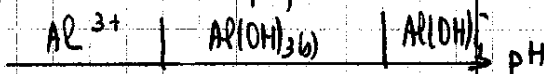
14. Chaque droite délimite 2 domaines, le domaine situé au dessus de la droite s'identifie au domaine de prédominance de l'oxydant.

D. Diagramme E-pH de l'aluminium

15. Pour $Al(s)$ $\Delta G(Al) = 0$ et pour les trois espèces Al^{3+} , $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$ liées par des équilibres chimiques (cf 1^{re} partie), l'aluminium a le même degré d'oxydation égal à +III.

Sur un diagramme E-pH,

- une frontière non verticale sépare 2 espèces de degrés d'oxydation différents et le degré d'oxydation augmente avec le potentiel
- une frontière verticale sépare 2 espèces de même degré d'oxydation et la basicité de l'espèce augmente avec le pH ; c'est à dire ici



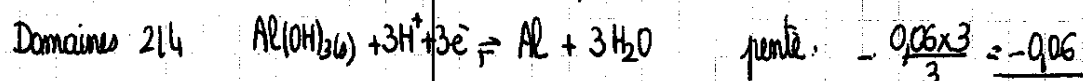
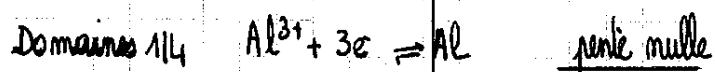
On en déduit

① Al^{3+}	② $Al(OH)_3$	③ $Al(OH)_4^-$
④ $Al(s)$		

16. L'abscisse du point A s'identifie au pH de début de précipitation ; associé à la condition

$$[Al^{3+}][OH^-]^3 \geq K_s \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_A = 14 + \log [OH^-] = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_s}{C_{Al}} = 3}$$

17. La valeur des "pentes" se déduit directement de la 1/2 équation électronique



18. Pour $pH < pH_A$, l'équation de la frontière associée au couple Al^{3+}/Al s'écrit:

$$E = E^\circ(Al^{3+}/Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{C^\circ} = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log \frac{C_A}{C^\circ}$$

en utilisant l'ordonnée du point A: $-1,71 = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log 10^{-2}$

$$E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,75V$$

19. Immunité: zone où le métal n'est pas "attaqué" = domaine d'existence du métal: ④

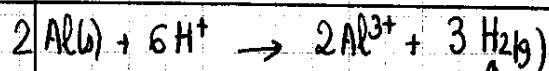
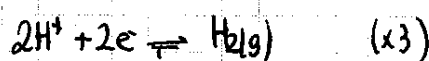
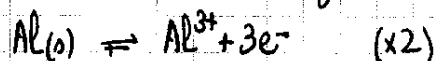
Corrosion: domaine où le métal se trouve sous forme oxydée soluble, ionique: ① et ③

Passivation: domaine où le métal se trouve sous forme oxydée solide: ②

20. Espèces introduites: $Al(s)$, $H^+(aq)$

D'après le diagramme, les domaines de $Al(s)$ et H_2O, H^+ sont disjoints: ils ne peuvent coexister.

Lorsqu'on met en contact les 2 espèces, elles réagissent donc l'une sur l'autre: Al est oxydé par H^+



↑
gaz dégagé.

21. Pour répondre précisément à la question, il faudrait le pH de l'eau de pluie:

- si $pH < 3$, Al sera oxydé par l'eau de pluie en Al^{3+} et donc altération irréversible
- si $3 < pH < pH_B$, Al sera oxydé en $Al(OH)_3(s)$: l'hydroxyde se dépose en surface et si la couche est compacte et peu poreuse, Al se verra protégé.
- si $pH > pH_B$, Al sera oxydé en $Al(OH)_4^-$, d'où également altération irréversible

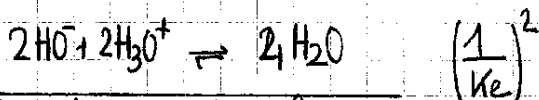
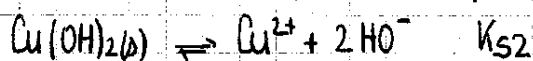
... cf exercice 3....

CCP, PSI, 2014

A. Lixiviation du cuivre et préparation d'une solution de cuivre II.

1) La lixiviation d'un minerai consiste à le mettre en solution, l'élément métallique se trouve alors sous forme ionique.

2) La réaction considérée peut se décomposer selon:



$$K^\circ = \frac{K_{S2}}{K_e^2} = 10^{28-20}$$

$$K^\circ = 10^8$$

3) D'après la loi d'action des masses la constante d'équilibre s'exprime selon:

$$K^\circ = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}; \text{ la condition cherchée, c'est à dire } [\text{Cu}^{2+}] \geq 1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ se}$$

$$\text{écrit } K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 1 \Leftrightarrow \log K^\circ + 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0$$

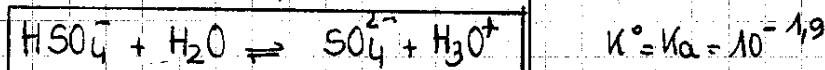
$$\text{ou } \boxed{\text{pH} \leq \frac{1}{2} \log K^\circ = 4}$$

4) On considère une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 .

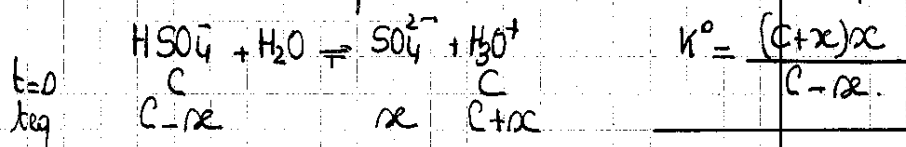
• La 1^{re} acidité étant forte, lorsque H_2SO_4 est introduit dans l'eau il se produit la réaction quantitative $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

→ On peut donc considérer que les espèces introduites sont H_3O^+ et HSO_4^- , toutes les 2 avec une concentration C .

• Cependant HSO_4^- a aussi un comportement acide, et va évoluer dans l'eau selon la réaction



Il s'agit de la réaction prépondérante à considérer. Il suffit alors de faire un bilan de matière à l'équilibre (x: avancement volumique à l'équilibre)



On pose $h = [\text{H}_3\text{O}^+] = C+x$, on obtient $\boxed{K^\circ(2C-h) = h(h-C)}$ $\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 4 \\ C = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \end{array} \right.$

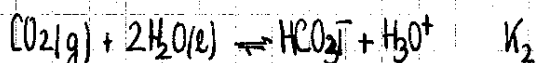
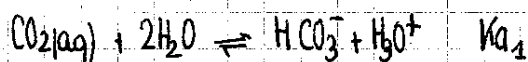
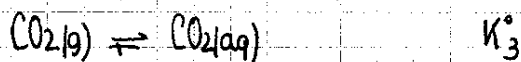
$h = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Centrale MP, 2014

- Acidité des eaux de pluie

III A. Acidité due au dioxyde de carbone gazeux

III A1. On décompose la réaction en fonction de celles dont la constante d'équilibre est fournie :



$$K_2 = K_3 \times K_{a1}$$

$$K_2 = 10^{-7,8} = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

III A2) Si CO_2 est le seul responsable de l'acidité, seule la réaction précédente est à prendre en compte. Alors à l'équilibre $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{(\text{C})^2 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}}$

Soit $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_2 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} (\text{C})^2$ et $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{C}}\right)$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \left(\log K_2 + \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \right)$$

A.N. $P_{\text{CO}_2} = 39,5 \text{ Pa}$, $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (-7,8 + \log 39,5 \cdot 10^{-5})$$

$$\text{pH} = 5,60$$

Valeur compatible avec les indications même si légèrement supérieure.

III A3. Pour $P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Pa}$, on a : $\text{pH} = 5,55$.

On évalue alors l'écart relatif de pH à $\frac{|5,55 - 5,6|}{5,60} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ ou $0,89\%$

Variation faible

III B. Acidité due au dioxyde de soufre gazeux

III B1. Les structures de Lewis se déduisent du nombre d'électrons de valence et plus précisément du nombre de doublets électroniques qui se répartissent de façon à respecter les règles de stabilité (règle de l'octet nécessairement respectée pour les éléments de la 2^{ème} période)

A partir de la 3^{ème} période, les éléments peuvent être hypervalents, d'où la possibilité de structures stables avec plus de 4 doublets autour des éléments)

espèce	CO ₂	SO ₂
Nbre de doublets	$\frac{4+2 \times 6}{2} = 8$	$\frac{6+2 \times 6}{2} = 9$
structure de Lewis	$\bar{O} = C = \bar{O}$	$\bar{O} = \bar{S} = \bar{O}$
Géométrie autour de l'atome central	C: AX ₂ linéaire $O=C=O$ $\vec{\mu} = 0$	S: AX ₂ E courbée 

Compte tenu de la géométrie autour de l'atome central, CO₂ est une molécule apolaire. SO₂ est une molécule polaire. L'eau étant polaire, les interactions attractives de Van der Waals ont une plus grande intensité pour SO₂ (interaction de Keesom, dipôle-dipôle), d'où la plus grande solubilité.

III B2). Par analogie au dioxyde de carbone

$$K'_2 = K'_3 K a'_1 = 10^{-1,69} = 2,0 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{et } pH = -\frac{1}{2} (\log K'_2 + \log \frac{P_{SO_2}}{P^0})$$

$$pH = 5,19 \approx 5,2$$

pH plus faible qu'avec CO₂.

III B3). a. Relation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K'_2}{dT} = \frac{\Delta_r H_2^{\circ'}}{RT^2}$$

$$b. \text{ On a } K'_2 = \frac{[H_2O']^2}{P_{SO_2}/P^0}$$

$$\ln K'_2 = 2 \ln [H_2O'] - \ln \frac{P_{SO_2}}{P^0} = -2 (\ln 10) pH - \ln \frac{P_{SO_2}}{P^0}$$

En supposant que P_{SO₂} ne varie pas avec la température

$$\frac{d}{dT} (-2 \ln 10 pH) = \frac{\Delta_r H_2^{\circ'}}{RT^2}$$

$$\frac{d pH}{dT} = - \frac{\Delta_r H_2^{\circ'}}{2R \ln 10} \frac{1}{T^2}$$

$$c) \text{ Par intégration : } pH(T_2) - pH(T_1) = \frac{\Delta_r H_2^{\circ'}}{2R \ln 10} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{A.N. } T_1 = 25^\circ\text{C} = 298\text{K} \\ T_2 = 25 + 5^\circ\text{C} = 30^\circ\text{C} = 303\text{K}$$

$$\Delta pH = 0,06$$

III Acidité due à la formation "d'acide sulfurique"

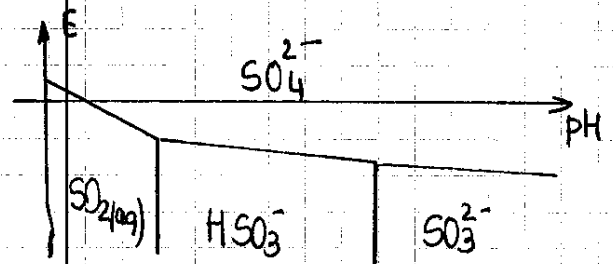
III C1. $\text{SO}_2(\text{aq})$ et ses bases associées correspondent à un même degré d'oxydation du soufre : +IV.

Pour l'ion sulfate, le degré d'oxydation du soufre vérifie $\text{do} + 4(-II) = -2$: $\text{do} = +VI$.

Dans un diagramme potentiel-pH

- une frontière non verticale sépare deux espèces de degrés d'oxydation différents et le degré d'oxydation augmente avec le potentiel
- une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation et la basicité des espèces augmente avec le pH.

On peut alors placer les espèces sur le diagramme :



Pour le couple acide-base $\text{SO}_2(\text{aq})/\text{HSO}_3^-$, on a à l'équilibre $Ka'_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]}$

soit encore $\text{pH} = \text{pKa}'_1 + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]}$

Ainsi HSO_3^- prédomine devant $\text{SO}_2(\text{aq})$, c'est à dire $[\text{HSO}_3^-] > [\text{SO}_2(\text{aq})]$ si $\text{pH} > \text{pKa}'_1$

Autrement dit le pH associé à la frontière verticale entre les 2 s'identifie à $\text{pKa}'_1 = 1,9$.

De même, le pH de la 2^{ème} frontière verticale s'identifie à $\text{pKa}'_2 = 7,2$.

Potentiel standard du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{aq})$

On considère la frontière correspondante. la demi équation s'écrit : $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$

la relation de Nernst conduit à $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{SO}_2]}$

Par convention à la frontière $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_2]$, soit l'équation $E = E^\circ - 0,12 \text{pH}$

E° s'identifie à l'ordonnée à l'origine

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{aq})) = +0,17 \text{ V}$$

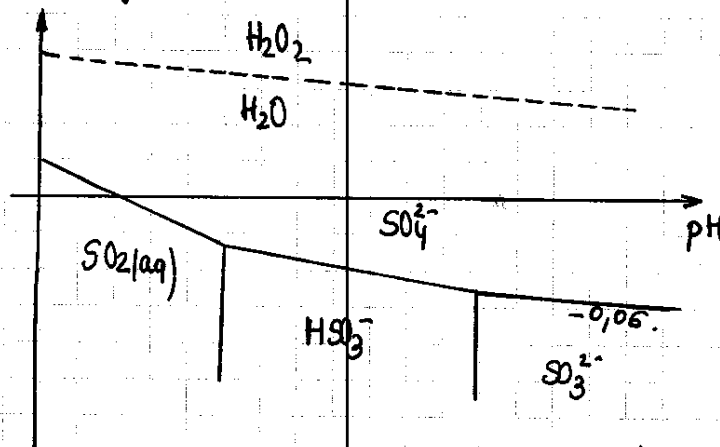
III C2) Pour le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, la demi réaction s'écrit $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

la relation de Nernst conduit à $E = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{(\text{c}^\circ)^2}$

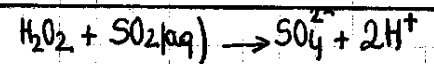
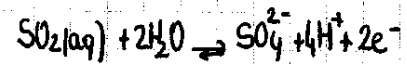
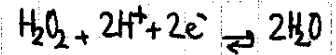
soit à la frontière $E = \underbrace{E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}}_{1,77 \text{ V}} + 0,03 \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{\text{c}^\circ} - 0,06 \text{pH}$ $E = 1,5 - 0,06 \text{pH}$

Il aurait
pu être
précisé...

Allore du diagramme complet



les domaines de H_2O_2 et SO_2 sont disjoints: ils ne peuvent pas coexister



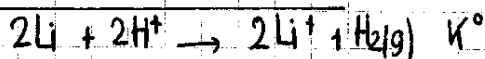
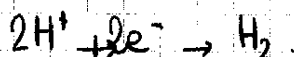
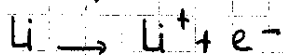
A pH compris entre 4 et 5,5, l'espèce prédominante étant HSO_3^- , on a $H_2O_2 + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + H_2O$

III c.3. la réaction précédente a pour effet une augmentation de $[H^+]$, d'où une diminution de pH

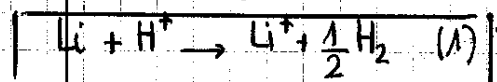
Par ailleurs cette réaction consomme " $SO_2(aq)$ "; on observe alors un déplacement de l'équilibre de dissolution $SO_2(g) \rightarrow SO_2(aq)$ dans le sens direct: et cette dissolution mène de la réaction 2' a aussi pour effet d'augmenter $[H^+]$

Mines Ponts PSI 2015

1. La transformation du lithium en ions Li^+ est une oxydation : l'eau intervient donc comme oxydant, le couple redox associé est $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{H}_2$



Soit avec les consignes :



2. Pour la réaction (1), $K_1^\circ = \sqrt{K^\circ}$ et K° vérifie $0,06 \log K^\circ = 2(E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}})$

Soit $\boxed{0,06 \log K_1^\circ = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}}}$ AN $\log K_1^\circ = 50$.

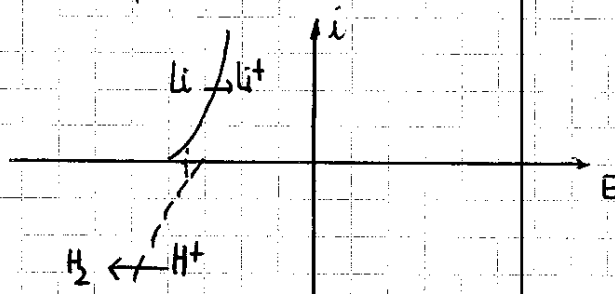
On a largement $K_1^\circ \gg 10^4$: la réaction est quantitative. (Considérations thermo...)

3. La non-observation de la réaction entre Li et H_2O relève de considérations cinétiques : cette réaction est très lente.

4. On représente les courbes intensité-potentiel utiles :

- branche anodique pour le couple Li^+/Li
- branche cathodique pour le couple H^+/H_2

Ces courbes doivent être placées de telle sorte que 1) la réaction soit thermodynamiquement spontanée et que 2) la vitesse et donc l'intensité associée au potentiel mis en jeu soit faible



5. En se référant à la stoechiométrie de la réaction, la quantité de H^+ nécessaire vérifie

$$n(\text{H}^+) = 8n \text{ (produit)}$$

Avec l'hypothèse de 2 acidités fortes pour H_2SO_4 , on a $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, soit

$$n(\text{H}^+) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad \text{soit finalement} \quad \underline{n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4n \text{ (produit)}}$$

Par ailleurs $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$ et $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,93 m_{\text{sol}} = 0,93 \rho_{\text{sol}} V = 0,93 V \rho_{\text{eau}}$

Pour $m(\text{spodumène}) = 1$, $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 392 \text{ g}$. $V \approx 210 \text{ mL}$

6. La condition de précipitation s'écrit $[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \geq K_s$ soit $\text{pH}_{\text{débüt}} = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}$.

on a $[\text{Al}^{3+}] = \frac{1}{100} [\text{Li}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH}_{\text{débüt}} = 4$

Tant que le précipité est présent on peut écrire $[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = K_s$ soit $\text{pH} = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}$

Quand 99,9% des ions ont précipité: $[\text{Al}^{3+}] = 0,1\% [\text{Al}^{3+}]_{\text{initial}}$.

Soit $[\text{Al}^{3+}] = \frac{0,1}{100} \times 10^{-3}$ et $\text{pH}_{\text{fin}} = 5$

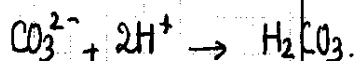
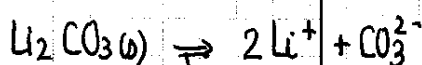
7. Dans le document on lit "le lithium est précipité par du carbonate de sodium", ce qui suggère que la réaction $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ est déplacée vers la droite pour fournir des ions CO_3^{2-} qui vont conduire à Li_2CO_3 solide:

Na_2CO_3 est plus soluble que Li_2CO_3 .

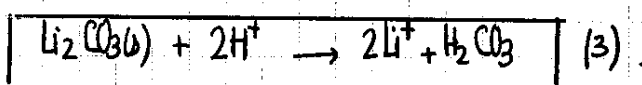
8. La dissolution du carbonate de lithium est réalisée en présence d'acide chlorhydrique (acide fort, $\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ quantitative). La dissolution s'explique par la réaction acide base entre H^+ et CO_3^{2-} qui consomme CO_3^{2-} .

Hypothèse: CO_3^{2-} évolue jusqu'à H_2CO_3 ou $\text{CO}_2(\text{aq})$.

(des indications auraient dues être fournies)



Globalement



9. La solubilité est par définition la quantité maximale de Li_2CO_3 que l'on peut dissoudre dans 1 litre de solution.

Compte tenu de la réaction (3), elle peut s'exprimer selon $s = \frac{[\text{Li}^+]}{2}$ ou $s = [\text{H}_2\text{CO}_3]$

La solubilité est égale à l'avancement de la réaction (3) et varie dans le même sens que K_3

Or les données indiquent que la solubilité diminue quand T augmente: on en déduit que K_3 diminue quand T augmente: la réaction est défavorisée par une augmentation de T .

La réaction (3) est exothermique, $\Delta_r H_3^\circ < 0$

10. Encore la relation de Van't Hoff

$$\ln K_3(T_2) - \ln K_3(T_1) = \frac{\Delta_r H_3^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

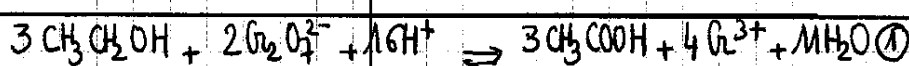
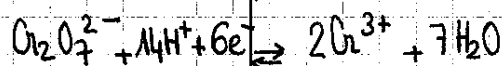
$$\text{et } K_3^\circ = \frac{(2s)^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{4s^2}{[\text{H}^+]^2}$$

A.N.: $\Delta_r H_3^\circ = -236,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $[\text{H}^+]$ identique pour les 2 T.

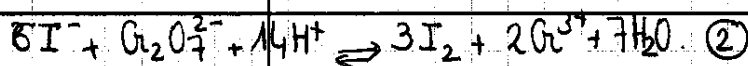
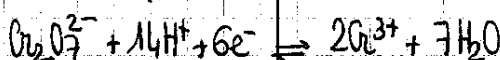
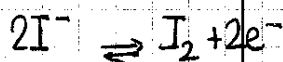
CCP, PSI, 2019

Q18. Pour écrire les équations bilan des réactions redox, revenir aux demi-réactions électroniques

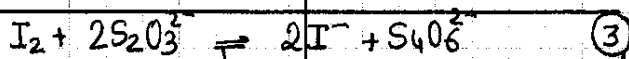
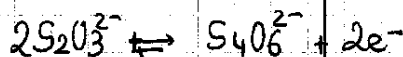
Éthanol - Dichromate



Iodure - dichromate



Iode thiosulfate



Q19. La couleur est plus ou moins foncée selon la concentration...
Pour des solutions peu concentrées, on a une coloration orange-brun.

Classiquement cette équivalence est décelée en utilisant l'empereur d'amidon (ou le rhodène) comme indicateur.

En présence de I_2 : coloration violet. En l'absence de I_2 , incolore.

Q20. On désigne par m_0 le nombre de mole d'éthanol contenu dans le volume V_0 de sang et aussi dans le volume V_2 de distillat.



La fiole contient une quantité d'éthanol m'_0 telle que.

$$m'_0 = m_0 \frac{V_4}{V_2}$$

- Dans la fiole pendant les 5 minutes d'attente, la réaction (1) se produit.

On suppose qu'elle se fait quantitativement, l'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ayant été introduit en excès, il en reste à raison $m = m_{\text{ini}} - \frac{2}{3}m'_0$.

- Lorsqu'on met en contact cette solution avec (K^+, I^-) il se produit la réaction (2).

On la suppose quantitative : $m(\text{I}_2)_{\text{formé}} = 3m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3m$

- Enfin I_2 est dosé selon la réaction (3) : $m(\text{I}_2) = \frac{m(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \Leftrightarrow m(\text{I}_2) = \frac{C_6 V_6 g}{2}$

En conclusion:

$$C_6 V_{eq6} = 2 m(I_2) = 6 m$$

$$C_6 V_{eq6} = 6 \left[m_{ini} - \frac{2}{3} m'_0 \right] = 6 \left[m_{ini} - \frac{2}{3} \frac{V_4}{V_2} m_0 \right]$$

Par ailleurs l'expérience réalisée à partir de l'eau distillée permet de déterminer m_{ini} :

$$C_6 V_{eq7} = 2 m(I_2)_{formé} = 6 m_{ini}$$

Finalement

$$C_6 V_{eq6} = C_6 V_{eq7} - 4 \frac{V_4}{V_2} m_0$$

$$C_6 V_{eq6} = C_6 V_{eq7} - 4 \frac{V_4}{V_2} C_0 V_0$$