

Ce sujet est constitué de **3 parties indépendantes**, que les candidats pourront traiter dans l'ordre de leur choix.

### La calculatrice est autorisée

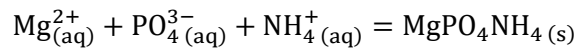
Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

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 indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

## I - Procédé de déphosphatation des eaux

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient, différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(s)$ . L'équation bilan de la réaction de précipitation est :



Données :

- Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (triacide) :  $K_{a1} = 10^{-2,1}$        $K_{a2} = 10^{-7,2}$        $K_{a3} = 10^{-12,4}$
- Couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :  $K_{a4} = 10^{-9,25}$
- Produit de solubilité  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(s)$   $K_{s1} = 10^{-11}$
- Produit de solubilité  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$   $K_{s2} = 10^{-10,6}$
- Masses molaires atomiques :  $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$        $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1) Écrire l'expression du produit de solubilité de la struvite.

2) Représenter le diagramme de prédominance des diverses formes du phosphore ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) en phase aqueuse en fonction du pH.

3) Représenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote ( $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ ) en phase aqueuse en fonction du pH.

Un effluent aqueux contient  $C_P = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de phosphore (ie.  $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = C_P$ ) et  $C_N = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'azote (ie.  $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_N$ ). Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,5.

4) Calculer sa concentration molaire en  $\text{PO}_4^{3-}$  et en  $\text{NH}_4^+$ .

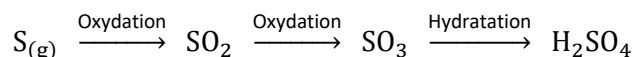
5) Quelle masse minimale de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2(s)$ , sel totalement soluble dans les conditions utilisées) doit-on introduire dans  $5,0 \text{ m}^3$  d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite ? Remarque : la variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.

6) Dans ces conditions, l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$  se forme-t-il ? Remarque : si c'est le cas, ne pas modifier la réponse de la question précédente.

----- Fin de la partie I -----

## II - L'acide sulfurique

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est un produit très utilisé en chimie et très important du point de vue industriel. En France, la matière première de sa fabrication est le soufre qui est lui-même préparé à partir du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) provenant de la désulfuration du gaz naturel. L'acide sulfurique est ensuite obtenu en trois étapes :



### Données :

- Le soufre se situe sous l'oxygène dans le tableau périodique.
- L'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont à 25 °C :  $K_{a1} = 10^{-1,8}$  et  $K_{a2} = 10^{-7,2}$
- L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est un diacide dont la première acidité est forte et la seconde faible  $K'_{a2} = 10^{-1,9}$
- Masses molaires atomiques :  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{S}} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Produit ionique de l'eau à 25 °C :  $K_e = 10^{-14}$
- Indicateurs colorés acido-basique :

Indicateur	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	pK <sub>a</sub>
Hélianthine	Rouge	Orange	3,5
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	8,5

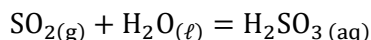
### II.1 - Étude des molécules intervenant dans la formation de l'acide sulfureux

7) Écrire une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), sachant que le soufre est l'élément central et qu'il n'y a pas de cycle.

8) Dédurre de la question précédente la géométrie de la molécule de dioxyde de soufre.

9) Déterminer le sens et la direction du moment dipolaire de la molécule.

Lors de sa dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre se transforme totalement en acide sulfureux selon la réaction :



Après avoir fait barboter, à 25 °C du dioxyde de soufre dans de l'eau pure, on obtient une solution aqueuse de pH = 2,5. Les espèces susceptibles d'être présentes dans le milieu sont exclusivement :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ .

10) Justifier que :  $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] - [\text{HSO}_3^-] - 2[\text{SO}_3^{2-}] = 0$ .

11) Tracer le diagramme de prédominance de l'acide sulfureux. Faire d'éventuelle simplification dans la relation précédente.

12) Calculer les concentrations molaires suivante :  $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$  et  $[\text{SO}_3^{2-}]$ .

### II.2 - Titrage d'une solution d'acide sulfurique

13) L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98 % en masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de masse volumique  $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Déterminer la valeur de la concentration molaire  $C_a$  de l'acide sulfurique commercial.

Un volume  $V_0 = 5,00 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) de concentration molaire  $C_b = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie.

14) Quelle(s) électrode(s) est (sont) utilisée(s) avec le pH-mètre ?

15) Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

16) Une simulation de ce titrage est donnée ci-dessous. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes :  $\text{pH} = f(V)$ ,  $x_{\text{HSO}_4^-} = g(V)$  et  $x_{\text{SO}_4^{2-}} = h(V)$ .

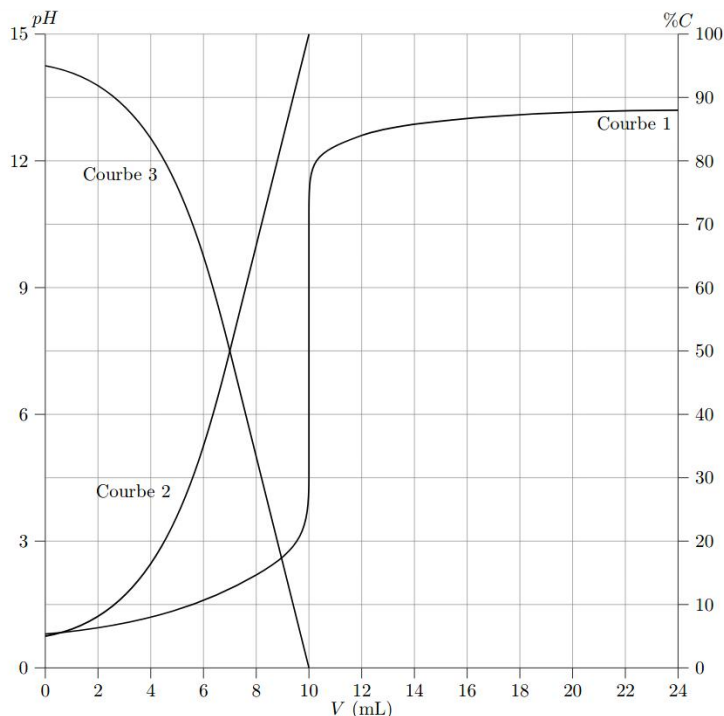


Figure 1 Titrage de l'acide sulfurique

17) En déduire la ou les réactions de titrage. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à 25 °C.

18) Quelle la concentration molaire  $C_a$  de l'acide sulfurique titré ?

On réalise maintenant le titrage de  $V_0 = 40$  mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à la concentration molaire  $C_1$  et de l'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) à la concentration molaire  $C_2$  par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) à  $C_b = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On réalise deux titrages.

- Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes d'hélianthine. Le changement de couleur a alors lieu pour  $V_{E1} = 20$  mL.
- Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour  $V_{E2} = 32$  mL.

19) Tracer, en justifiant, l'allure de la courbe expérimentale  $\text{pH} = f(V)$  qui aurait été obtenue si le suivi avait été réalisé par pH-métrie. Indiquer quelques valeurs de pH sur votre courbe. Indiquer, pour chaque partie de la courbe, quelle(s) réaction(s) de titrage a lieu.

20) En déduire les valeurs des concentrations  $C_1$  et  $C_2$  des deux acides titrés.

----- Fin de la partie II -----

### III - Détermination expérimentale de la composition d'un supraconducteur

Les supraconducteurs de formule générale  $\text{BaFe}_x\text{As}_2$  contiennent des atomes de fer en proportions variables ( $x$ ). La détermination expérimentale de sa composition peut s'effectuer en réalisant l'expérience suivante :

- On dissout une pastille supraconductrice  $\text{BaFe}_x\text{As}_2$  dans une solution d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- On réalise ensuite un dosage potentiométrique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{K}^+\text{MnO}_4^-$ ) de concentration connue  $C_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le pH est maintenu constamment proche de 0.

Données :

- Potentiel standard du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :  $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$

- Potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$  :  $E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$
- Potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :  $E_3^\circ = 0,77 \text{ V}$
- Potentiel de l'électrode au calomel saturé :  $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$ .

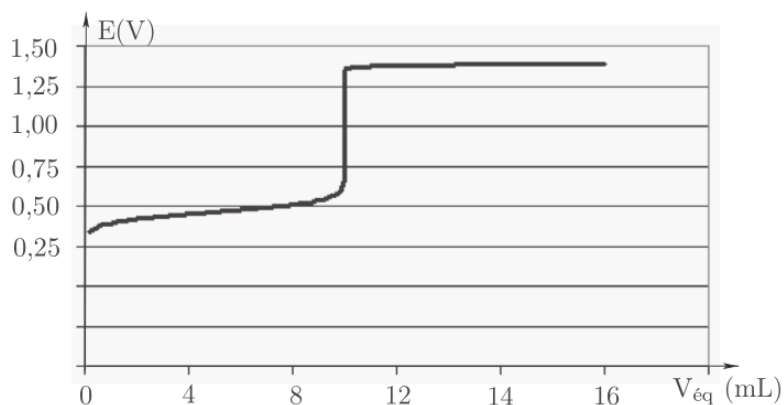
21) Quelle(s) propriété(s) doit présenter une réaction si l'on souhaite l'utiliser pour un titrage ?

22) Quelle est la réaction de titrage ? Déterminer sa constante d'équilibre.

Le titrage est suivi par potentiométrie. On utilise une électrode de platine et une électrode au calomel saturé.

23) Pourquoi a-t-on besoin de deux électrodes ? Justifier le choix de l'électrode de platine.

On donne ci-dessous la courbe potentiométrique obtenue expérimentalement.



24) Comment aurait-on pu repérer l'équivalence visuellement ?

25) Montrer analytiquement qu'à la demi-équivalence on peut remonter au potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Estimer graphiquement sa valeur. Commenter.

26) Déterminer la quantité initiale d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

27) Un autre dosage non décrit ici permet d'obtenir la quantité de matière d'ions Baryum dans la pastille :  $n_{\text{Ba}^{2+}} = 0,25 \text{ mol}$ . En déduire la valeur de  $x$ .

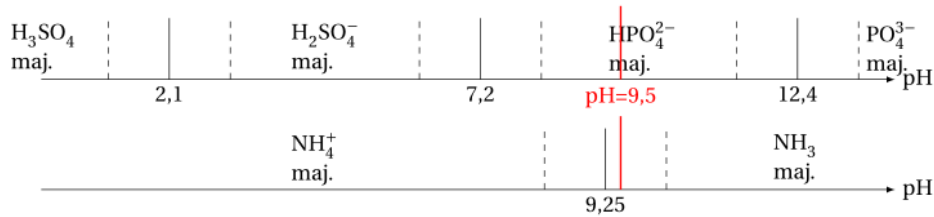
----- Fin de la partie III -----

I - Procédé de déphosphatation des eaux

1) Par définition, le produit de solubilité de la struvite est la constante d'équilibre de sa réaction de dissolution. Ainsi, en présence de solide :

$$K_{s1} = \frac{[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+]}{(C^\circ)^3}$$

2) et 3) Les frontières entre les domaines se font à  $pH = pK_a$ . Une espèce est majoritaire si  $pH > pK_a + 1$  ou  $pH < pK_a - 1$ .



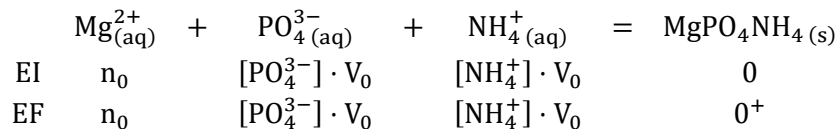
4) Le phosphore se trouve quasi-exclusivement sous la forme HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ainsi,  $[HPO_4^{2-}] = C_p = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On utilise ensuite la relation d'Henderson :

$$pH = pK_{a3} + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right) \Rightarrow [PO_4^{3-}] = [HPO_4^{2-}] \cdot 10^{pH-pK_{a3}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Pour l'azote :

$$pH = pK_{a4} + \log\left(\frac{C_N - [NH_4^+]}{[NH_4^+]}\right) \Rightarrow [NH_4^+] = \frac{C_N}{1 + 10^{pH-pK_{a4}}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

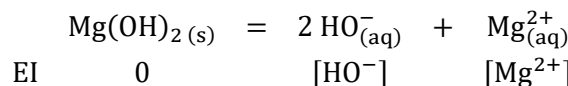
5) Considérons la réaction de formation de la struvite avec un avancement final  $\xi_f = 0^+$ .



Le solide étant présent :

$$K_{s1} = \frac{\left(\frac{m_{MgCl_2}}{V_0 \cdot M_{MgCl_2}}\right) [PO_4^{3-}][NH_4^+]}{(C^\circ)^3} \Rightarrow m_{MgCl_2} = \frac{K_{s1} (C^\circ)^3 V_0 \cdot M_{MgCl_2}}{[PO_4^{3-}][NH_4^+]} = 176 \text{ g}$$

6) Considérons la dissolution de l'hydroxyde de magnésium :



Comparons le quotient réactionnel dans l'état initial et la constante d'équilibre ( $K_{s2}$ ).

$$Q_r(EI) = \frac{[HO^-]^2[Mg^{2+}]}{(C^\circ)^2} = \frac{(10^{pH-14})^2 \cdot \left(\frac{m_{MgCl_2}}{V_0 \cdot M_{MgCl_2}}\right)}{(C^\circ)^2} = 3,7 \cdot 10^{-13} < K_{s2} = 10^{-10,6}$$

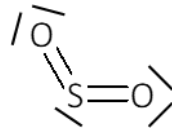
La réaction a donc lieu dans le sens direct (situation de rupture d'équilibre). Le solide n'est donc pas présent.

----- Fin de la partie I -----

## II - L'acide sulfurique

### II.1 - Étude des molécules intervenant dans la formation de l'acide sulfureux

7) Le soufre peut être hypervalent.

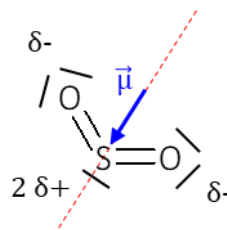


8) C'est une molécule coudée (les deux doubles liaisons et le doublet non liant se repoussent), avec un angle d'environ 120°.

9) Le plan de la feuille et le plan perpendiculaire à la feuille, passant par S et le milieu des deux O sont des plans de symétrie. Le moment dipolaire appartient donc à la droite commune à ces deux plans.

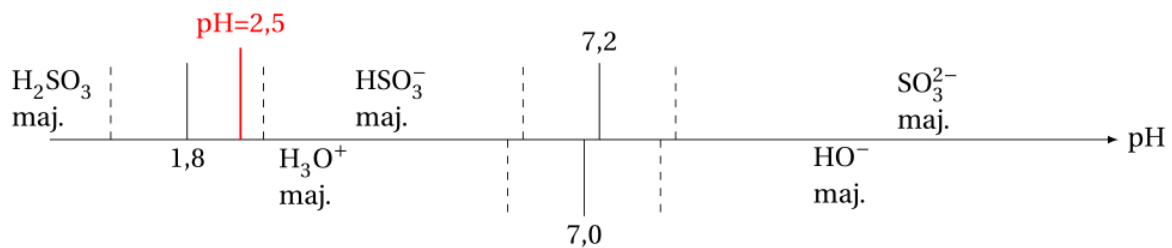
De plus, le soufre est moins électronégatif (car en dessous) que l'oxygène. Il est donc chargé positivement.

On en déduit :



10) Il s'agit de l'équation de **neutralité** de la solution : la somme des concentrations des espèces chargées pondérées par leur charge est nulle.

11) Les frontières entre les domaines se font à  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Une espèce est majoritaire si  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$  ou  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$ .



On en déduit que :  $[H_3O^+] - [HSO_3^-] \approx 0$

12) D'après la question précédente, on a :

$$[HSO_3^-] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Avec la relation d'Henderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log\left(\frac{[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}\right) \Rightarrow [H_2SO_3] = [HSO_3^-] \cdot 10^{\text{pK}_{a1} - \text{pH}} = 10^{\text{pK}_{a1} - 2 \cdot \text{pH}} = 10^{-3,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}\right) \Rightarrow [SO_3^{2-}] = [HSO_3^-] \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}_{a2}} = 10^{-\text{pK}_{a2}} = 10^{-7,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### II.2 - Titrage d'une solution d'acide sulfurique

13) Par définition du pourcentage massique :

$$w_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{tot}} = \frac{C_a \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}}{\rho \cdot V} \Rightarrow C_a = \frac{w_{H_2SO_4} \cdot \rho}{M_{H_2SO_4}} = 18,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

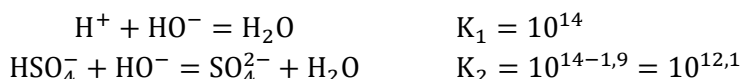
L'acide est quasi-pur !

14) Le pH-mètre est un voltmètre. Il mesure une différence de potentielle entre deux électrodes : une électrode de verre et une électrode de référence (calomel saturé). La différence de potentielle est convertie, après étalonnage, en pH.

15) La première acidité est forte, l'acide se dissocie totalement. Initialement, la solution contient les acides  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}^+$ .

16) Sur la courbe 1, on observe un saut de pH, il s'agit de la courbe de pH. La courbe 2 croit jusqu'à atteindre 100 % à l'équivalence, il s'agit de la courbe de  $\text{SO}_4^{2-}$ . La courbe 3 décroît jusqu'à atteindre 0 % à l'équivalence, il s'agit de la courbe de  $\text{HSO}_4^-$ .

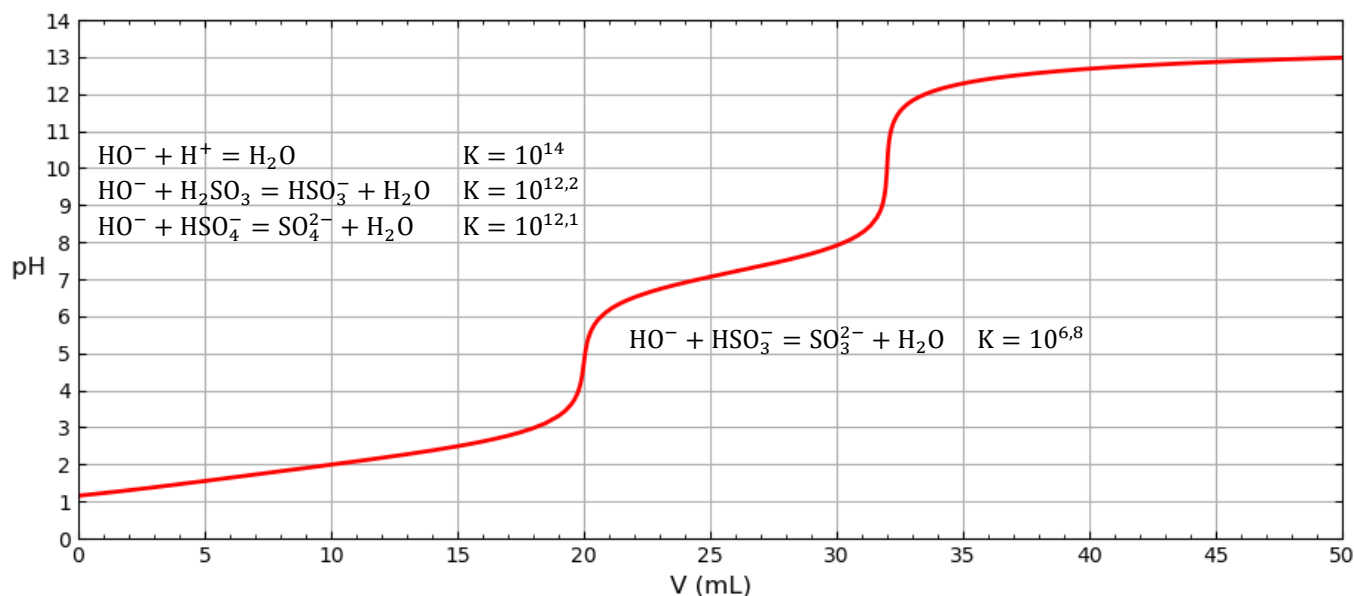
17) Avant l'équivalence, deux réactions ont lieu simultanément (1 seul saut de pH visible) :



18) À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{HSO}_4^-} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Leftrightarrow C_b V_E = 2 \cdot C_a V_0 \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_E}{2 V_0} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

19) Courbe obtenue. Il y a trois titrages simultanés entre 0 et  $V_{E1}$ , et un unique titrage entre  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$ . Aux demi-équivalences, on a  $\text{pH} = \text{p}K_a$  (pour se donner une idée de l'axe des ordonnées).



20) À la première équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{HSO}_4^-} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3} \Rightarrow C_b V_{E1} = (2C_1 + C_2)V_0$$

À la seconde équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{HSO}_3^-} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3} \Rightarrow C_b (V_{E2} - V_{E1}) = C_2 V_0$$

On en déduit :

$$\begin{array}{l} C_2 = C_b \frac{V_{E2} - V_{E1}}{V_0} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ C_1 = \frac{1}{2} \left( C_b \frac{V_{E1}}{V_0} - C_2 \right) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}$$

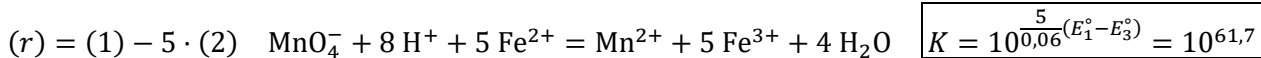
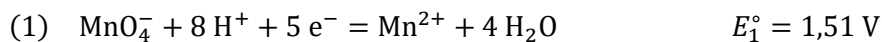
----- Fin de la partie II -----

### III - Détermination expérimentale de la composition d'un supraconducteur

---

21) Une réaction de dosage doit être totale, rapide et univoque.

22) On fait réagir  $\text{MnO}_4^-$  comme oxydant avec  $\text{Fe}^{2+}$  comme réducteur.



On obtient  $K$  en égalisant le potentiel de Nernst des deux couples :

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \cdot \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] (C^\circ)^8} \right) = E_3^\circ + \frac{0,06}{5} \cdot \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \right) \Rightarrow K = 10^{\frac{5}{0,06}(E_1^\circ - E_3^\circ)}$$

23) Il faut mesurer une tension, c'est à dire une différence entre 2 potentiels d'électrode. On réalise donc un circuit permettant de mesurer la différence de potentiel entre le potentiel de la solution et un potentiel de référence donné par l'électrode au calomel saturé.

On utilise du platine, métal inerte, car les deux espèces de chaque couple sont présentes en solution.

24) La solution d'ions  $\text{MnO}_4^-$  est violette, les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont incolore. Il est ainsi possible de réaliser un dosage colorimétrique.

25) À la demie équivalence,  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ . Ainsi :

$$E_{\text{mesurée}} = E_3^\circ - E_{ECS} \Rightarrow E_3^\circ = E_{\text{mesurée}} + E_{ECS} = 0,47 + 0,25 = \boxed{0,72 \text{ V}}$$

La valeur tabulée est de 0,77 V. La valeur mesurée est proche mais pas celle attendue, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une partie des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont été oxydés par le dioxygène dissout dans l'eau avant la réaction de dosage, ce qui fausse le raisonnement précédent.

26) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} \Rightarrow n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 C_1 V_E = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

27) On a 0,05 mol de Fe pour 0,25 mol de Ba dans la pastille, donc 1/5 de Fe pour 1 de Ba. On en déduit  $x = 0,2$ .

----- Fin de la partie III -----