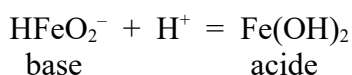
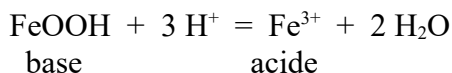


**DS n°4 – CORRECTION  
SOLUTIONS AQUEUSES**

**Correction Problème n°1 : Thermodynamique de la corrosion du fer (Centrale-Supélec MP 2022)**

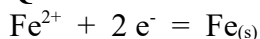
**Q1.**

espèce	Fe	FeOOH	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	HFeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
no(Fe)	0	+III	+II	+II	+III	+II



<b>domaine</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>espèce</b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>FeOOH</b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe(OH)<sub>2</sub></b>	<b>HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>Fe</b>

**Q2.**



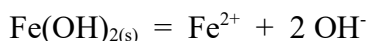
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,06/2 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$$

On lit sur la figure  $E = -0,65 \text{ V}$  à la frontière 3/6.

A la frontière  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,65 - 0,03 \cdot \log(10^{-6})$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \mathbf{-0,47 \text{ V}}$$



On se place à la frontière 3/4.

Il y a un grain de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  donc  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On lit  $\text{pH} = 9,5$  soit  $\text{pOH} = 14 - 9,5 = 4,5$

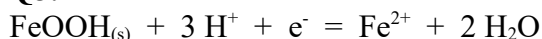
$$[\text{OH}^-] = 10^{-4,5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = 10^{-6} \cdot (10^{-4,5})^2 = 10^{-15}$$

$$\mathbf{\text{p}K_s = 15,0}$$

**Q3.**



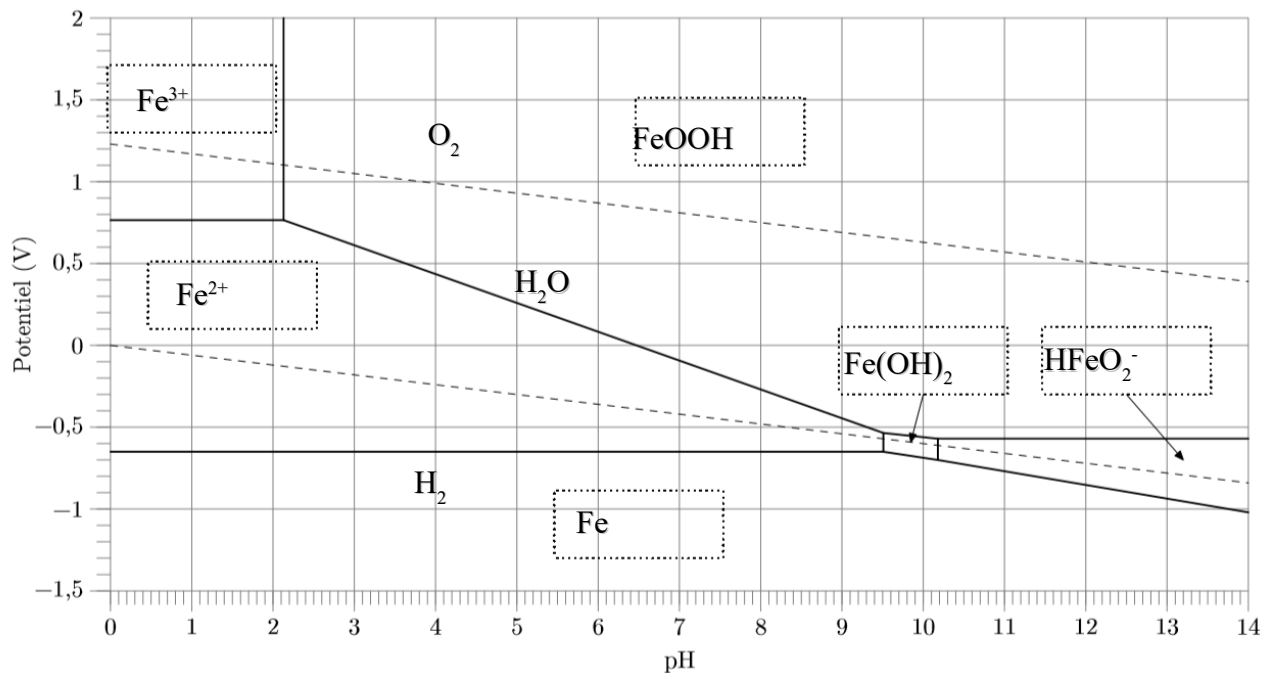
$$E = E^\circ(\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06/1 \cdot \log([\text{H}^+]^3/[\text{Fe}^{2+}])$$

$$E = E^\circ(\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log(1/[\text{Fe}^{2+}]) + 0,06 \cdot \log([\text{H}^+]^3)$$

$$E = E^\circ(\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log(1/[\text{Fe}^{2+}]) - 0,18 \cdot \text{pH}$$

**La pente séparant les domaines 2/3 vaut  $-0,18 \text{ V}$  par unité de pH.**

**Q4.**

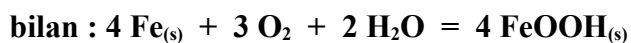
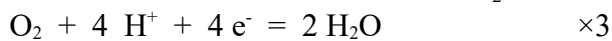
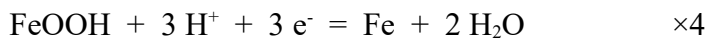


On se place à pH égal à 7.

Les domaines de Fe est de H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> ne sont pas joints, donc Fe va être oxydé.

Fe<sup>2+</sup> est stable dans H<sub>2</sub>O mais pas avec O<sub>2</sub> (domaines disjoints).

Fe est donc oxydé en FeOOH par O<sub>2</sub> (qui est réduit en H<sub>2</sub>O)



### Correction Problème n°2 : Le bioéthanol (Mines-Ponts MP 2018)

#### Q1.

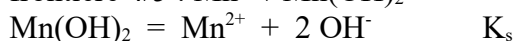
On prend  $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$  et  $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$ .

espèce	Mn	MnO <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
no(Mn)	0	+IV	+II	+II	+VII	+VI
domaine	6	3	5	4	1	2

Pour placer les espèces, le no augmente quand E augmente et les espèces de même no gagne OH<sup>-</sup> quand pH augmente.

#### Q2.

frontière 4/5 : Mn<sup>2+</sup> / Mn(OH)<sub>2</sub>



$$K_s = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

à la frontière  $[\text{Mn}^{2+}] = C$

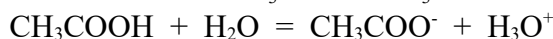
$$[\text{OH}^-] = (K_s/C)^{1/2} = 10^{-5,35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5,4$$

$$\text{soit pH} = 8,7$$

#### Q3.

- frontière CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>



$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

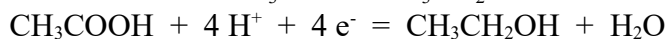
à la frontière  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\text{soit } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

$$\text{pH} = 4,8$$

- frontière CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH



$$E = E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 0,06/4 \cdot \log([\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+]^4 / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}])$$

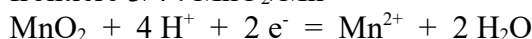
à la frontière  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$

$$E = E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 0,06/4 \cdot \log([\text{H}^+]^4)$$

$$E = 0,037 - 0,06 \times \text{pH}$$

#### Q4.

frontière 3/4 : MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup>



$$E = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + 0,06/2 \cdot \log([\text{H}^+]^4 / [\text{Mn}^{2+}])$$

à la frontière  $[\text{Mn}^{2+}] = C$

$$\text{par lecture graphique à pH} = 0 \text{ } ([\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), E = 1,30 \text{ V}$$

$$\text{soit } E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,30 - 0,06/2 \cdot \log(1/0,01)$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,24 \text{ V}$$

**Q5.**

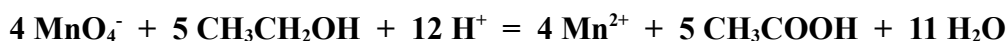
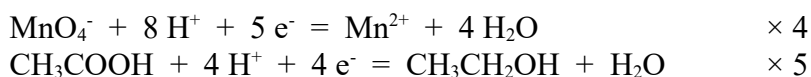
Pour réaliser la dilution par 10 :

- On prélève 5 mL de la solution  $S_1$  (placée dans un bécher) à l'aide d'une **pipette jaugée de 5 mL**.
- On les introduit dans une **fiolle jaugée de 50 mL**.
- On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- On homogénéise.

**Q6.**

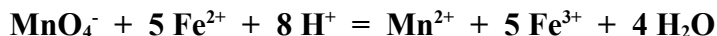
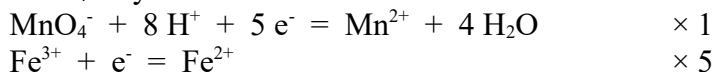
Avant l'équivalence,  $MnO_4^-$  est introduit en défaut, il y a donc dans le milieu  $CH_3CH_2OH$  (restant),  $CH_3COOH$  (formé) et le produit de la réduction de  $MnO_4^-$ .

Cela ne peut être  $MnO_2$  car il ne coexiste pas avec  $CH_3CH_2OH$  d'après le diagramme E-pH en milieu acide, c'est donc  $Mn^{2+}$ .



**Q7.**

$MnO_4^-$  oxyde  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ .



**Q8.**

**Une réaction de dosage doit être totale et rapide.**

**Or ici la réaction entre  $MnO_4^-$  et l'éthanol est lente car il faut chauffer pendant 20-30 min.**

**Q9.**

Principe du dosage en retour :  $n(MnO_4^-)_{introduit} = n(MnO_4^-)_{restant} + n(MnO_4^-)_{consommé}$

à l'équivalence de la réaction de dosage (4<sup>ème</sup> étape) :

$$n(MnO_4^-)_{restant}/1 = n(Fe^{2+})/5$$

$$n(MnO_4^-)_{restant} = C_4 \cdot V_E/5 = 0,2 \times 10 \cdot 10^{-3}/5 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(MnO_4^-)_{introduit} = C_3 \cdot V_3 = 0,01 \times 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{donc } n(MnO_4^-)_{consommé} = 1,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-4} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

d'après la réaction entre  $MnO_4^-$  et l'éthanol :

$$n(MnO_4^-)_{consommé}/4 = n(\text{éthanol})/5$$

$$n(\text{éthanol}) = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Cette quantité d'éthanol est contenue dans  $V_2 = 2 \text{ mL}$  de  $S_2$  (50 mL).

Donc dans  $S_2$ , il y a  $n_2 = 25 \times n(\text{éthanol})$

$$n_2 = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$C_2 = n_2/V_2 = 1,88 \cdot 10^{-2} / 50 \cdot 10^{-3} = 0,375 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$S_1$  étant 10 fois plus concentrée,  $C_1 = 3,75 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

**Q10.**

Il faut se placer en milieu acide lors de l'oxydation de l'éthanol afin que  $\text{MnO}_4^-$  se réduise en  $\text{Mn}^{2+}$  et non en  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  et donc **éviter la formation d'un précipité.**

Rem : Le précipité peut être gênant pour la détermination de l'équivalence de la réaction de dosage.

L'éthanol et les ions permanganate ont des **domaines disjoints**, ils ne peuvent donc pas coexister et vont réagir quantitativement.

**Correction Problème n°3 : Étude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par de l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH (Banque PT 2007)**

**Q1.**

Dans le mélange initial, on introduit (Na<sup>+</sup> ; OH<sup>-</sup>) et (Ni<sup>2+</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Il se forme un précipité d'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2(s)</sub> ce qui consomme des ions.

Le fait d'avoir une **conductivité G relativement élevée initialement** (par rapport au reste du dosage) laisse penser qu'initialement il doit y avoir un **excès de soude car OH<sup>-</sup> est un ion qui possède une très forte conductivité limite** par rapport aux autres.

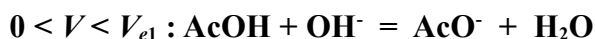
**Q2.**

Il y a donc OH<sup>-</sup> (excès) et Ni(OH)<sub>2(s)</sub> (solide vert pâle).

On introduit CH<sub>3</sub>COOH (noté AcOH).

L'énoncé précise que le solide disparaît à V<sub>e2</sub>.

On en conclut qu'il n'est pas consommé dans la première partie du titrage.



**On consomme OH<sup>-</sup> et on produit AcO<sup>-</sup>.**

**Comme λ°(OH<sup>-</sup>) > λ°(AcO<sup>-</sup>), la conductivité G diminue (pente < 0).**

**Q3.**

On détruit le précipité selon :



**On produit 2 AcO<sup>-</sup> et Ni<sup>2+</sup>.**

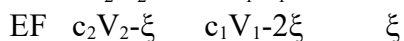
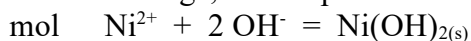
**La conductivité augmente (pente > 0).**

**Après V<sub>e2</sub>, on introduit AcOH en excès donc aucun ion n'apparaît ou disparaît.**

**La conductivité reste constante (pente = 0)**

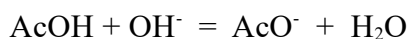
**Q4.**

Avant le titrage, il s'est produit :



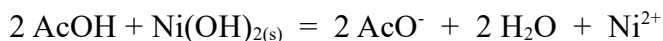
OH<sup>-</sup> étant en excès, c<sub>2</sub>V<sub>2</sub> - ξ = 0, soit ξ = c<sub>2</sub>V<sub>2</sub>.

Donc initialement avant de commencer le titrage : n(OH<sup>-</sup>)<sub>0</sub> = c<sub>1</sub>V<sub>1</sub> - 2c<sub>2</sub>V<sub>2</sub> et n(Ni(OH)<sub>2</sub>)<sub>0</sub> = c<sub>2</sub>V<sub>2</sub>.



à la 1<sup>re</sup> équivalence : n(AcOH)<sub>versé/1</sub> = n(OH<sup>-</sup>)<sub>0/1</sub>

$$cV_{e1} = c_1 V_1 - 2c_2 V_2 \quad (1)$$



à la 2<sup>e</sup> équivalence : n(AcOH)<sub>versé/2</sub> = n(Ni(OH)<sub>2</sub>)<sub>0/1</sub>

$$c(V_{e2} - V_{e1})/2 = c_2 V_2 \quad (2)$$

$$(2) \text{ donne } c_2 = c \frac{V_{e2} - V_{e1}}{2V_2}$$

avec (2) :  $2c_2V_2 = c(V_{e2} - V_{e1})$  par rapport dans (1), on obtient :

$$c_1 = c \frac{V_{e2}}{V_1}$$

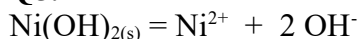
$$c_1 = 0,5 \times 14/10$$

$$c_1 = \mathbf{0,70 \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$c_2 = 0,5 \times (14 - 6)/(2 \times 20)$$

$$c_2 = \mathbf{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$$

### Q5.



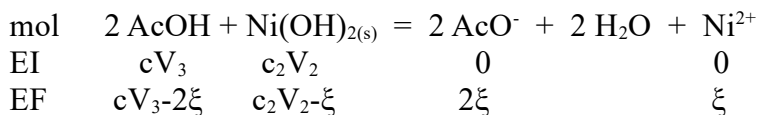
$$K_s = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Il faut évaluer les deux concentrations lorsque  $V = 12 \text{ mL}$ .

$$\text{pH} = 7,9 \text{ donc } \text{pOH} = 14 - 7,9 = 6,1$$

$$[\text{OH}^-] = \mathbf{10^{-6,1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Lorsque  $V = 12 \text{ mL}$ ,  $6 \text{ mL}$  ont servi à neutraliser l'excès de  $\text{OH}^-$ , les  $6 \text{ mL}$  suivants (noté  $V_3$ ) ont consommé une partie du solide  $\text{Ni(OH)}_2$  :



La réaction étant totale, et  $\text{AcOH}$  le réactif limitant :  $cV_3 - 2\xi = 0$  soit  $\xi = cV_3/2$

$$n(\text{Ni}^{2+}) = cV_3/2$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = n(\text{Ni}^{2+})/V_{\text{tot}}$$

$$\text{avec } V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_{\text{eau}} + V = 10 + 20 + 50 + 12 = 92 \text{ mL}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \mathbf{1,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$K_s = 1,63 \cdot 10^{-2} \times (10^{-6,1})^2$$

$$K_s = 1,03 \cdot 10^{-14}$$

$$\mathbf{pK_s = 14,0}$$

### Q6.

Pour le couple  $\text{AcOH}/\text{AcO}^-$  :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}]$

Il faut évaluer les deux concentrations lorsque  $V = 20 \text{ mL}$ .

Sur les  $V = 20 \text{ mL}$  de  $\text{AcOH}$  versé,  $V_{e2} = 14 \text{ mL}$  ont été consommés.

$$\text{Il reste } n(\text{AcOH}) = c(V - V_{e2})$$

Les  $\text{AcOH}$  consommés ont été transformés en  $\text{AcO}^-$ .

$$n(\text{AcO}^-) = cV_{e2}$$

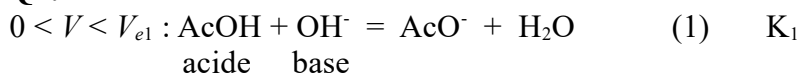
$$[\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}] = n(\text{AcO}^-)/n(\text{AcOH}) \text{ (le volume se simplifie).}$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log(V_{e2}/(V - V_{e2}))$$

$$\text{pK}_a = 5,10 - \log(14/(20 - 14))$$

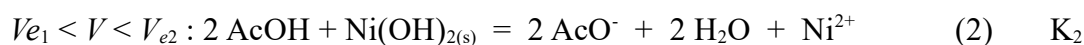
$$\mathbf{pK}_a = 4,7$$

**Q7.**



$$\log K_1 = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) - \text{p}K_a(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 14 - 4,7 = 9,3$$

$$K_1 = 10^{+9,3}$$



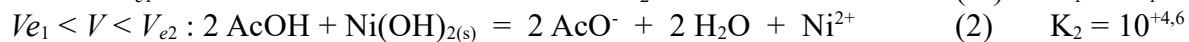
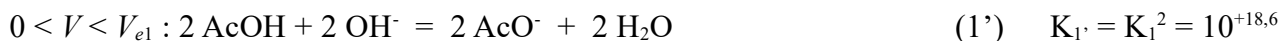
$$(2) = (3) + 2 \times (1)$$

$$K_2 = K_3 \cdot K_1^2$$

$$K_2 = 10^{-14} \cdot (10^{9,3})^2$$

$$K_2 = 10^{+4,6}$$

Pour comparer les deux réactions, il faut avoir la même stœchiométrie pour AcOH



**Les deux réactions sont bien quantitatives ( $K > 10^{+4}$ ) et elles ont lieu successivement, d'abord (1) puis (2) car  $K_{1'}/K_2 > 10^4$ .**