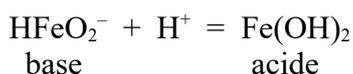
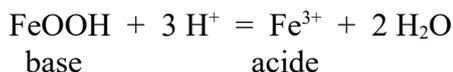


DS n°4 – CORRECTION SOLUTIONS AQUEUSES

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

Q1.

espèce	Fe	FeOOH	Fe(OH) ₂	Fe ²⁺	Fe ³⁺	HFeO ₂ ⁻
no(Fe)	0	+III	+II	+II	+III	+II



domaine	1	2	3	4	5	6
espèce	Fe³⁺	FeOOH	Fe²⁺	Fe(OH)₂	HFeO₂⁻	Fe

Q2.



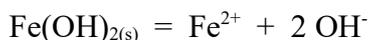
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,06/2 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$$

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

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

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

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



On se place à la frontière 3/4.

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

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

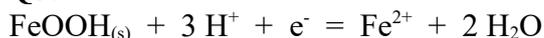
$$[\text{OH}^-] = 10^{-4,5} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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

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

Q3.



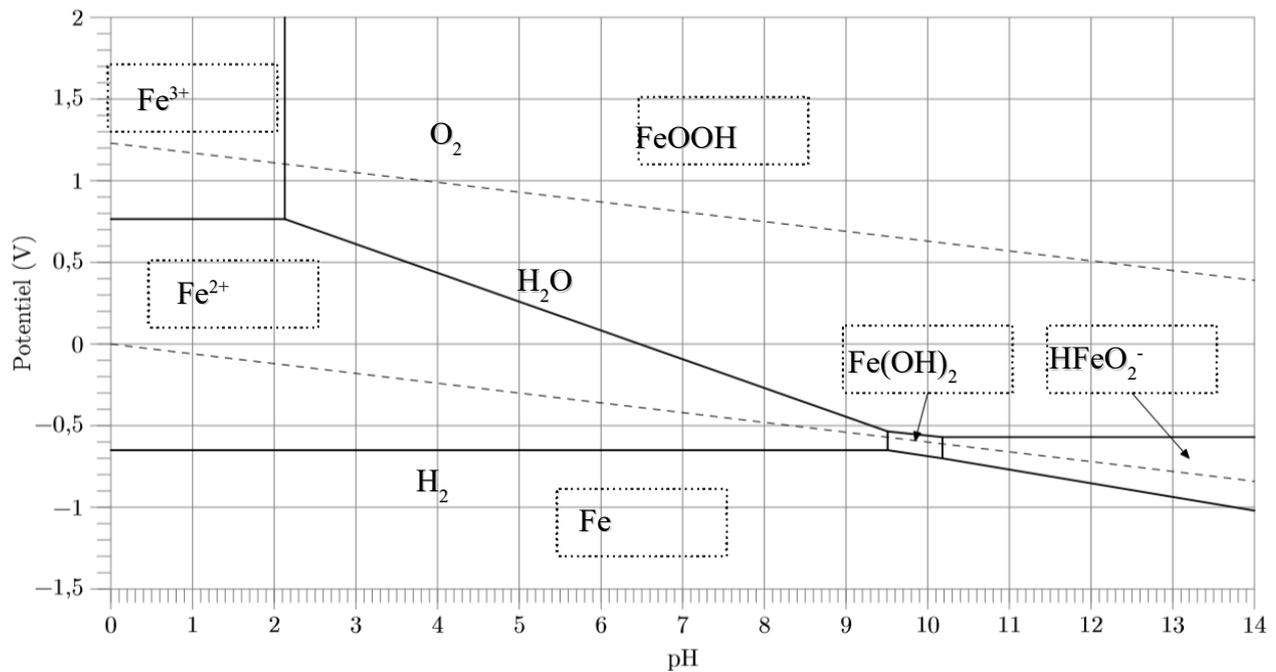
$$E = E^\circ(\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06/1 \cdot \log([\text{H}^+]^3/[\text{Fe}^{2+}])$$

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

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

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

Q4.

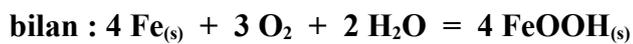
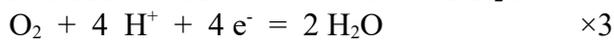
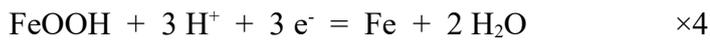


On se place à pH égal à 7.

Les domaines de Fe est de H₂O et O₂ ne sont pas joints, donc Fe va être oxydé.

Fe²⁺ est stable dans H₂O mais pas avec O₂ (domaines disjoints).

Fe est donc oxydé en FeOOH par O₂ (qui est réduit en H₂O)



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

Q1.

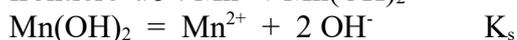
On prend $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$.

espèce	Mn	MnO ₂	Mn(OH) ₂	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻
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⁻ quand pH augmente.

Q2.

frontière 4/5 : Mn²⁺ / Mn(OH)₂



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

à la frontière $[\text{Mn}^{2+}] = C$

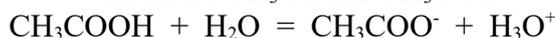
$$[\text{OH}^-] = (K_s/C)^{1/2} = 10^{-5,35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

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

Q3.

- frontière CH₃COOH/CH₃COO⁻



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

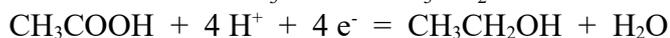
à la frontière $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

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

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

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

- frontière CH₃COOH/CH₃CH₂OH



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

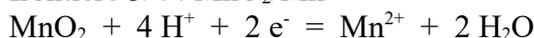
à la frontière $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$

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

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

Q4.

frontière 3/4 : MnO₂/Mn²⁺



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

à la frontière $[\text{Mn}^{2+}] = C$

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

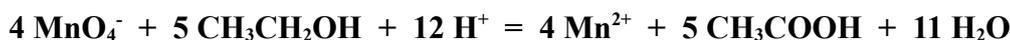
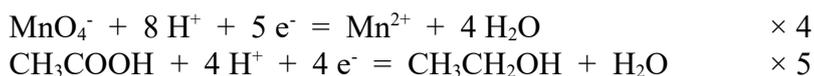
Pour réaliser la dilution par 10 :

- 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.

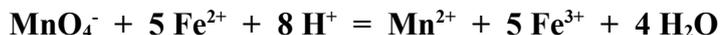
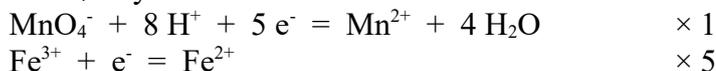
Avant l'équivalence, MnO_4^- est introduit en défaut, il y a donc dans le milieu CH_3CH_2OH (restant), CH_3COOH (formé) et le produit de la réduction de MnO_4^- .

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^{ème} 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 MnO_4^- se réduise en 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 CH₃COOH (Banque PT 2007)

Q1.

Dans le mélange initial, on introduit (Na⁺ ; OH⁻) et (Ni²⁺ ; SO₄²⁻).

Il se forme un précipité d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_{2(s)} 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⁻ est un ion qui possède une très forte conductivité limite** par rapport aux autres.

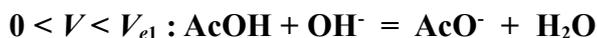
Q2.

Il y a donc OH⁻ (excès) et Ni(OH)_{2(s)} (solide vert pâle).

On introduit CH₃COOH (noté AcOH).

L'énoncé précise que le solide disparaît à V_{e2}.

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



On consomme OH⁻ et on produit AcO⁻.

Comme λ°(OH⁻) > λ°(AcO⁻), la conductivité G diminue (pente < 0).

Q3.

On détruit le précipité selon :



On produit 2 AcO⁻ et Ni²⁺.

La conductivité augmente (pente > 0).

Après V_{e2}, 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 :



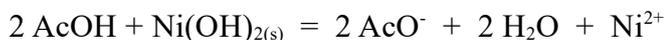
OH⁻ étant en excès, c₂V₂ - ξ = 0, soit ξ = c₂V₂.

Donc initialement avant de commencer le titrage : n(OH⁻)₀ = c₁V₁ - 2c₂V₂ et n(Ni(OH)₂)₀ = c₂V₂.



à la 1^{re} équivalence : n(AcOH)_{versé/1} = n(OH⁻)_{0/1}

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



à la 2^e équivalence : n(AcOH)_{versé/2} = n(Ni(OH)₂)_{0/1}

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

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

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.



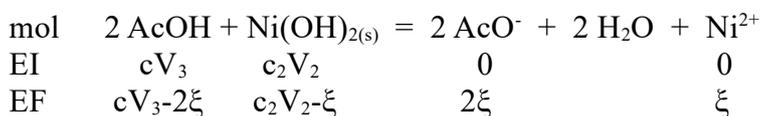
$$K_s = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

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 mL ont servi à neutraliser l'excès de OH^- , les 6 mL suivants (noté V_3) ont consommé une partie du solide Ni(OH)_2 :



La réaction étant totale, et 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 AcOH/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 AcOH versé, $V_{e2} = 14 \text{ mL}$ ont été consommés.

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

Les AcOH consommés ont été transformés en AcO^- .

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

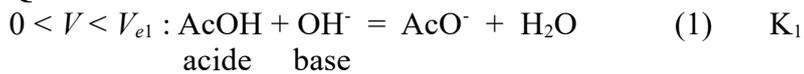
$$[\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}] = n(\text{AcO}^-)/n(\text{AcOH}) \text{ (le volume se simplifie).}$$

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

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

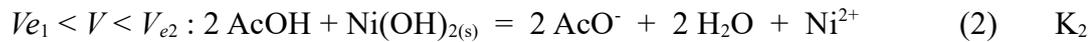
$$\mathbf{pK}_a = \mathbf{4,7}$$

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 $K_{1'}/K_2 > 10^4$.