

DATE : 11 / 05 / 2015

DUREE DE L'ÉPREUVE : 2 heures

NOMBRE DE PAGES DU SUJET : 3 (La page 3 est une annexe à rendre avec la copie)

DOCUMENT(S) AUTORISÉ(S) : NON

CALCULATRICE AUTORISÉE : OUI

Exercice 1: Préparation d'une solution tampon

Pour leur examen de technicien de laboratoire, 6 candidats doivent préparer 1 litre d'une solution tamponnée à pH=7. On leur communique les données suivantes :

	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$
pKa	2,2	4,8	7,2	9,2

Chacun dispose d'un récipient contenant 1 litre d'eau et des composés suivants: un acide fort, de la soude (NaOH), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, NaBO_2 (sel soluble et dissocié), Na_2HPO_4 (dissocié en Na^+ et HPO_4^{2-}) et NaH_2PO_4 (dissocié en Na^+ et H_2PO_4^-)

- ◆ Michel choisit de garder son récipient d'eau tel quel, et n'ajoute rien.
- ◆ Florence décide d'ajouter 0,16 mole de NaH_2PO_4 et 0,1 mole de Na_2HPO_4 .
- ◆ Rachid décide d'ajouter 0,1 mole d'acide fort et 0,1 mole de soude.
- ◆ Marc décide d'ajouter 0,26 mole de NaH_2PO_4 et 0,1 mole de soude.
- ◆ Christine décide d'ajouter 0,13 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et 0,13 mole de NaBO_2
- ◆ Barbara décide d'ajouter 0,26 mole de NaH_2PO_4 et 0,1 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Seuls 2 candidats sont déclarés admis à l'issue de cette épreuve pratique. Qui sont-ils ? Expliquez pourquoi ils ont bien préparé une solution tampon de pH=7.

Exercice 2: Complexe zinc-EDTA

Sous forme totalement protonée, l'EDTA H_4Y est un tétra-acide. Les couples à considérer sont:

$\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-$ ($\text{pK}_{a1}=2$) $\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ($\text{pK}_{a2}=2,7$) $\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}$ ($\text{pK}_{a3}=6,2$) $\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$ ($\text{pK}_{a4}=10,3$)

Le complexe ZnY^{2-} se dissocie selon : $\text{ZnY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ $\text{pK}_d=17$

On admet que ZnY^{2-} ne possède pas de propriétés acide-base.

1°) Établir le diagramme de prédominance des espèces dérivées de l'EDTA en fonction du pH.

2°) On introduit en solution Zn^{2+} et de l'EDTA en concentrations identiques, $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle réaction (entre espèces majoritaires) se produit-il? Donner la valeur de la constante correspondante et calculer les concentrations finales respectives en Zn^{2+} , ZnY^{2-} et EDTA sous sa forme libre majoritaire, selon que l'on ajuste le pH de cette solution respectivement à :

2-a/ **pH = 12**

2-b/ **pH=9**

3°) À quelle valeur faut-il fixer le pH de la solution constituée en 2°) pour que le complexe ZnY^{2-} ne se forme pas à mieux de 1% du zinc initialement introduit, soit $[ZnY^{2-}] \leq 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (nota : **pH < 2**).

Exercice 3 : Diagramme E_{eq} - pH de l'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (solide) peut se dissoudre selon l'équilibre : (a) $Al(OH)_3(solide) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$ de constante $K_{S(a)} = 10^{-32}$.
En milieu très basique, $Al(OH)_3$ peut également se dissoudre selon l'équilibre : (b) $Al(OH)_3(solide) + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$ de constante $K_{S(b)} = 10^2$.
Le potentiel standard de $Al^{3+}/Al(solide)$, noté couple (1) , est $E^\circ_1 = -1,66 \text{ V/ENH}$

1°) Calculer la valeur du potentiel pris par une lame d'aluminium plongeant dans une solution contenant les ions Al^{3+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2°) a- Calculer le pH de début de précipitation (noté **pH₁**) de $Al(OH)_3(solide)$ pour une solution contenant initialement Al^{3+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b- Écrire la réaction électronique relative au couple **(2)** $Al(OH)_3(solide)/Al(solide)$ et calculer le potentiel standard E°_2 de ce couple **(2)**.

3°) a- À partir de quelle valeur de pH (noté **pH₂**) aura-t-on redissolution complète de 10^{-2} mole de $Al(OH)_3(solide)$ sous forme $Al(OH)_4^-$ dans 1 litre de solution? Calculer le potentiel pris par la lame d'aluminium à **pH₂**.

b- Écrire la réaction électronique relative au couple **(3)** $Al(OH)_4^-/Al(solide)$ et calculer le potentiel standard E°_3 de ce couple **(3)**. Calculer le potentiel pris par la lame d'aluminium à pH=14.

4°) Tracer (sur la feuille jointe) le diagramme **potentiel d'équilibre – pH** pour l'aluminium aux nombres d'oxydation (+III) et (0) en considérant une concentration totale en aluminium égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Tracer les segments délimitant les zones de prédominance des espèces de même nombre d'oxydation et indiquer les espèces prédominantes dans les différentes zones.

5°) On rappelle que, par convention, $E^\circ = 0 \text{ V/ENH}$ pour le couple $H^+ / H_{2(gaz)}$. Tracer sur la même feuille l'évolution du potentiel en fonction du pH pour ce couple $H^+ / H_{2(gaz)}$, en prenant $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$. Que peut-on dire de la stabilité de $Al(solide)$ en milieu très acide. Quelle réaction intervient ? Quelle est la valeur de sa constante d'équilibre ?

N° Anonymat :

ANNEXE : Diagramme E_{eq} - pH de l'aluminium

