

1. Session 2025 – Métropole

L'alliage utilisé pour la conception des tuyaux d'orgue est uniquement constitué des éléments plomb Pb et étain Sn. Pour préserver ses qualités mécaniques, l'alliage ne doit pas dépasser 50 % en masse de plomb.

On cherche à déterminer le pourcentage en masse de plomb des tuyaux de l'orgue. Pour cela, un échantillon de l'alliage issu du tuyau est traité afin d'en extraire les ions plomb (II) Pb^{2+} par précipitation sélective. Leur masse est ensuite déterminée par titrage.

Deuxième étape : précipitation sélective de l'hydroxyde d'étain

L'étape suivante consiste à séparer les éléments étain et plomb.

Les ions Sn^{4+} et Pb^{2+} précipitent en milieu basique avec les ions HO^- pour former respectivement l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (s) et l'hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (s).

Q22. Écrire l'équation de réaction modélisant la précipitation de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (s).

La séparation est réalisée par précipitation sélective de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (s).

Le pH initial de la solution issue de la première étape est égal à 0,2.

Dans les conditions de l'expérience, le précipité d'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (s) se forme à partir d'un pH supérieur à 0,3 et celui d'hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (s) à partir d'un pH supérieur à 7,3.

Q23. Parmi les trois intervalles de pH suivants, indiquer, en justifiant, celui pour lequel la quasi-totalité des ions Sn^{4+} a précipité sans qu'il n'y ait de précipitation des ions Pb^{2+} .

Intervalle (a) $0,2 \leq \text{pH} \leq 5$	Intervalle (b) $2 \leq \text{pH} \leq 5$	Intervalle (c) $5 \leq \text{pH} \leq 8$
---	---	---

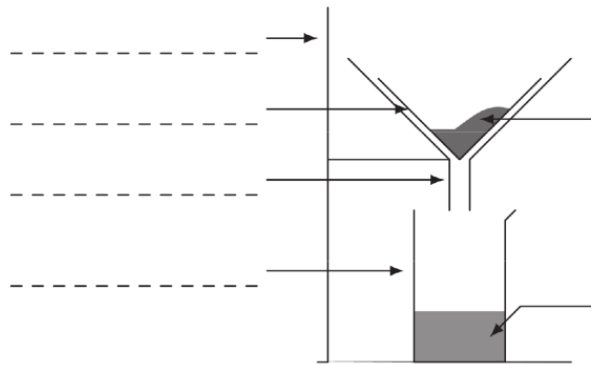
Le protocole utilisé pour la précipitation est donné ci-dessous.

Document 6 – Protocole de précipitation sélective

- Verser une solution d'hydroxyde de sodium dans le bécher contenant l'alliage, jusqu'à atteindre $\text{pH} = 5$.
- Filtrer la solution par gravité.
- Conserver le filtrat pour le dosage des ions Pb^{2+} .

Q24. Compléter, sur le **DOCUMENT-RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE**, le schéma du dispositif de filtration en nommant le matériel et en précisant la nature des espèces chimiques majoritairement présentes dans le filtrat et le résidu.

Question Q24 : schéma de la filtration



Résidu contenant majoritairement $\left\{ \begin{array}{l} \square \text{Pb(OH)}_2 \\ \square \text{Sn(OH)}_4 \end{array} \right.$
(cocher la bonne réponse)

Filtrat contenant majoritairement $\left\{ \begin{array}{l} \square \text{Pb}^{2+} \\ \square \text{Sn}^{4+} \end{array} \right.$
(cocher la bonne réponse)

2. Session 2024 – Métropole

La « lessive de soude » est une solution aqueuse très concentrée d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) préparée à partir d'un solide blanc d'hydroxyde de sodium.

Document 2 : danger de l'hydroxyde de sodium

Extrait de la FDS de l'hydroxyde de sodium (NaOH) :

Danger : H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.

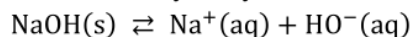
La gravité des lésions dépend de la quantité appliquée, de la concentration de la solution et du temps de contact.



Préparation de la solution aqueuse de « lessive de soude »

B.1. En exploitant le document 2, nommer les équipements de protection individuelle nécessaires pour manipuler une « lessive de soude » en toute sécurité.

B.2. L'équation qui modélise la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau est :



Donner l'expression du produit de solubilité K_S associé à cette équation de dissolution.

B.3. Sachant que le produit de solubilité de l'hydroxyde de sodium NaOH(s) est $K_S = 742,6$ à 20°C , exprimer sa solubilité s en fonction de K_S puis calculer sa valeur.

3. Session 2023 – Nouvelle Calédonie

Une équipe de scientifiques est embarquée sur le bateau afin de vérifier la salinité de l'eau de mer. Surveiller sa valeur est important car d'une part, elle a une influence sur la vie aquatique, et d'autre part sur la célérité des ondes sonores dans l'eau de mer, dont la connaissance est utile pour déterminer les valeurs de différentes grandeurs physiques.

Données :

Masse molaire des ions chlorure : $M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

À 25°C :

- Constante d'équilibre de solubilité du chlorure d'argent $K_{s1}(\text{AgCl(s)}) = 1,8 \times 10^{-10}$;
- Constante d'équilibre de solubilité du chromate d'argent $K_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = 1,6 \times 10^{-12}$.

Le pH de l'eau de mer étudiée a une valeur égale à 7,2 et sa masse volumique ρ vaut $1\,025 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Définitions : chlorinité et salinité d'une eau de mer

Une eau de mer est une solution aqueuse dans laquelle sont dissous de nombreux ions (chlorure, sodium, sulfate, magnésium...). La **salinité** S de l'eau de mer correspond à la masse totale de sels dissous par kilogramme d'eau de mer. Elle est calculée à partir de la mesure de la **chlorinité** Ch grâce à la relation suivante :

$$S = 1,80655 \times Ch$$

La **chlorinité** Ch correspond à la masse d'ions chlorure par kilogramme d'eau de mer. Elle peut être déterminée par titrage des ions chlorure par les ions argent Ag^+ .

Après avoir prélevé un échantillon de l'eau de mer à étudier, les scientifiques cherchent à déterminer la concentration en ions chlorure Cl^- de celle-ci.

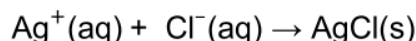
Compte tenu de la forte valeur de la concentration en ions, une dilution de l'eau de mer au $1/10^{\text{ème}}$ est réalisée pour effectuer le titrage avec une solution de nitrate d'argent. L'eau de mer correspond à la solution S_0 . La solution diluée correspond à la solution S_1 .

- Q1-** Déterminer la valeur du volume de solution S_0 qui doit être prélevé pour préparer 100 mL de solution S_1 diluée.
- Q2-** Donner le protocole expérimental permettant de préparer 100 mL de solution S_1 à partir de la solution S_0 . Nommer la verrerie nécessaire à cette préparation.

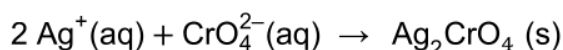
Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr et ses limites

Il consiste en un titrage colorimétrique des ions chlorure présents dans une solution à l'aide d'une solution de nitrate d'argent.

L'équation support de la réaction de titrage est :



L'indicateur de fin de titrage utilisé pour repérer l'équivalence est le chromate de potassium. En effet, après l'équivalence, les ions argent versés en excès réagissent avec les ions chromate pour former un précipité rouge de chromate d'argent. La transformation chimique est modélisée par l'équation :



Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Mohr est restreint au domaine : $6,5 < pH < 7,5$.

En milieu basique ($pH > 7,5$) une partie des ions $Ag^+(aq)$ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme de l'hydroxyde d'argent $AgOH(s)$. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée en milieu basique avec $pH > 7,5$.

En milieu acide ($pH < 6,5$), le précipité de chromate d'argent $Ag_2CrO_4 (s)$ est soluble : on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage par apparition du précipité rouge brique. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée en milieu acide avec $pH < 6,5$.

D'après <http://eduterre.ens-lyon.fr/>

- Q3-** Indiquer, en justifiant la réponse, si la méthode de Mohr est utilisable dans le cas présent.
- Q4-** Donner deux caractéristiques d'une réaction de titrage.

- Q5-** Expliquer pourquoi la méthode de Mohr ne peut pas être utilisée en milieu basique.
- Q6-** Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution dans l'eau du chlorure d'argent puis déterminer la valeur de la solubilité s_1 du chlorure d'argent.
- Q7-** Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution dans l'eau du chromate d'argent puis montrer que sa solubilité a une valeur $s_2 = 7,4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On admet que le précipité qui se forme en premier est le précipité de chlorure d'argent.

- Q8-** Expliquer qualitativement pourquoi le chromate de potassium sert d'indicateur de fin de réaction.

Protocole de titrage

- Verser, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_1 d'eau de mer diluée dans un bécher puis ajouter quelques gouttes de solution de chromate de potassium (la solution à titrer doit devenir jaune).
 - Remplir la burette graduée avec la solution titrante de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et ajuster le zéro (éliminer toute bulle d'air).
 - Verser la solution titrante dans le bécher millilitre par millilitre pour déterminer grossièrement le volume à l'équivalence.
 - Refaire le titrage en versant rapidement la solution titrante jusqu'à un volume inférieur à celui trouvé précédemment, puis verser la solution goutte à goutte jusqu'à l'apparition de la couleur rouge.
 - On obtient un volume à l'équivalence $V_{eq} = 11,2 \text{ mL}$.
- Q9-** Faire un schéma légendé du dispositif utilisé pour réaliser ce titrage, en précisant les noms pour la verrerie et les solutions utilisées.
- Q10-** Établir la relation à l'équivalence entre la concentration en ions chlorure C_1 , la concentration en ions argent C_2 et les volumes V_1 et V_{eq} .
- Q11-** Déterminer la valeur de la concentration C_1 des ions chlorure dans la solution S_1 d'eau de mer diluée puis celle de la concentration des ions chlorure C_0 dans l'eau de mer.
- Q12-** Montrer que la salinité S de l'eau de mer étudiée vaut $35,0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Le candidat est amené à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.