

Recommandations importantes à lire attentivement :

- Reporter sur la copie cachetée, l'intitulé de l'épreuve ci-dessus.
- Ne pas oublier de noter sur la copie cachetée **TOUS** les numéros des copies intercalaires.
- Calculatrices autorisées

A. Équations de réactions d'oxydoréduction.

De nombreux artistes ont utilisé à la fin du XIX^{ème} siècle un pigment jaune à base de sulfure de cadmium $CdS_{(s)}$, aussi appelé jaune de cadmium. Aujourd'hui, la dégradation chimique des peintures contenant ce pigment inquiète les conservateurs. En effet, le sulfure de cadmium s'oxyde facilement au contact du dioxygène de l'air ($O_{2(g)}$) pour donner le sulfate de cadmium $CdSO_{4(s)}$, de couleur blanche. Les toiles de Vincent van Gogh et d'Edvard Munch sont parmi les plus menacées.

- Indiquer le nombre d'oxydation des couples redox : $CdSO_{4(s)} / CdS_{(s)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$
- Déterminer les demi-équations électroniques des couples redox intervenant dans la réaction de dégradation du jaune cadmium
- Établir l'équation bilan de cette réaction.

B. Séparation de cations par réactions d'oxydoréduction

On dispose de 100 mL d'une solution aqueuse contenant les cations $Ag^+_{(aq)}$, $Pb^{2+}_{(aq)}$ et $Al^{3+}_{(aq)}$ que l'on souhaite séparer. Pour cela, on utilise un dispositif comportant 2 filtres :

- Un premier filtre sur lequel est disposé de la poudre de cuivre métallique ;
- Un deuxième filtre sur lequel est disposé de la poudre de zinc métallique.

Répondez aux questions en justifiant

La solution est versée sur le premier filtre. Il se forme alors un dépôt solide.

- Classer les couples mis en jeu sur un axe en fonction de leur pouvoir oxydant.
- En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu sur le premier filtre
- Quel métal recueille-t-on ?
- Quel ion a-t-on « éliminé » de la solution ?
- Que contient alors le filtrat ?
- Le filtrat et les eaux de récupération passent alors sur le deuxième filtre. Il se dépose un autre solide.
- Écrire les équations des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu sur le deuxième filtre.
- Quels métaux recueille-t-on ?
- Quels ions a-t-on « éliminés » de la solution ?
- Que contient alors le filtrat ?

Données à 298 K :

$$E^\circ_{(H^+_{(aq)}/H_{2(g)})} = 0,00V ; E^\circ_{(Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)})} = 0,80V ; E^\circ_{(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)})} = 0,34V ;$$

$$E^\circ_{(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)})} = -0,76V ; E^\circ_{(Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)})} = -1,67V ; E^\circ_{(Pb^{2+}_{(aq)}/Pb_{(s)})} = -0,13V.$$

C. L'eau de chlore

Une eau de chlore est obtenue par dissolution de dichlore gazeux dans de l'eau déminéralisée. Le pouvoir de désinfection de cette eau est dû à la présence de composés oxydants en solution. Une analyse de la solution indique que les trois espèces $Cl_{2(aq)}$, $HOCl_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$ sont présentes à des concentrations comparables.

- C.1. Indiquer le nombre d'oxydation du chlore dans les trois composés ($Cl_{2(aq)}$, $HClO_{(aq)}$, $ClO^-_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$).
- C.2. Écrire la demi-équation électronique du couple $HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)}$.
- C.3. Écrire la demi-équation électronique du couple $Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)}$.
- C.4. Écrire la demi-équation électronique du couple $HClO_{(aq)}/Cl^-_{(aq)}$.
- C.5. Écrire la demi-équation électronique du couple $ClO^-_{(aq)}/Cl^-_{(aq)}$.
- C.6. Justifier la présence d'acide hypochloreux ($HClO$) et de chlorure (Cl^-) dans l'eau de chlore en écrivant l'équation bilan de la réaction associée. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
- C.7. En déduire si l'eau de chlore est acide, basique ou neutre.
- C.8. Dans quel sens évolue la concentration en chlorure lorsqu'on ajoute un peu de soude (Na^+ , OH^-) dans l'eau de chlore ? Justifier votre réponse.
- C.9. Donner l'expression littérale du potentiel d'électrode E_1 du couple $HOCl_{(aq)}/Cl_{2(aq)}$.
- C.10. Donner l'expression littérale du potentiel d'électrode E_2 du couple $Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)}$.
- C.11. Déterminer l'expression littérale et la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction mentionnée à la question C.6.
- C.12. En justifiant, indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D) présents dans le diagramme ci-dessous, l'espèce chimique correspondante, $Cl_{2(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$, $ClO^-_{(aq)}$, $HClO_{(aq)}$.

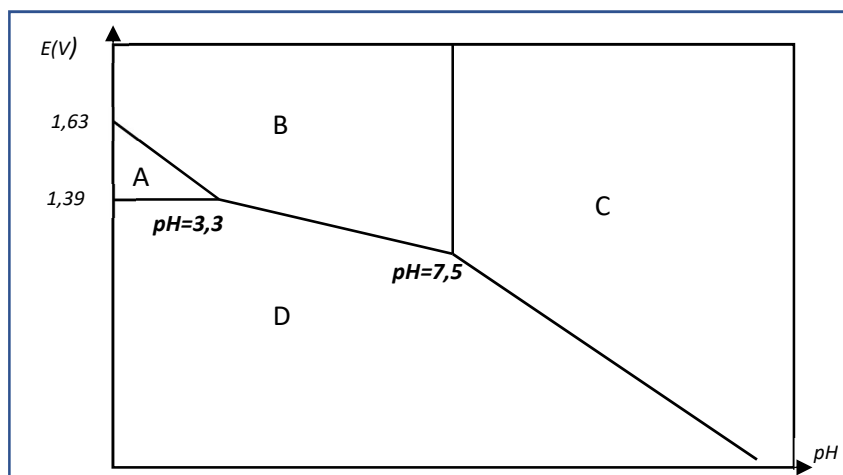


Diagramme potentiel-pH du chlore.

Données spécifiques, Potentiel standard

$$E^\circ_{(HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)})} = 1,63V ; E^\circ_{(HClO_{(aq)}/Cl^-_{(aq)})} = 1,50V ; E^\circ_{(Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)})} = 1,39V ; E^\circ_{(ClO^-_{(aq)}/Cl^-_{(aq)})} = 0,89V$$

$$E^\circ_{(IO_3^-_{(aq)}/I^-_{(aq)})} = 1,08V ; E^\circ_{(IO_3^-_{(aq)}/I_3^-_{(aq)})} = 1,19V ; E^\circ_{(I_3^-_{(aq)}/I^-_{(aq)})} = 0,54V ; E^\circ_{(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)})} = 0,09V$$

$$pK_a_{(HClO/ClO^-)} = 7,5$$