

I – ÉTUDE D'UNE METHODE DE DOSAGE DU FER(II) DISSOUS

Une méthode spectrophotométrique de routine de dosage des ions fer(II) dans les eaux souterraines utilise un complexe stable entre l'ion fer(II) et l'orthophénanthroline .

A – Détermination de la formule du complexe fer(II)-orthophénanthroline

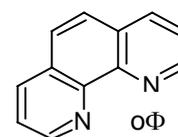
L'ion fer(II) donne avec l'orthophénanthroline (**notée oΦ**) un ion complexe de formule $[\text{Fe}(\text{o}\Phi)_p]^{2+}$.

Il est possible de déterminer la valeur de l'indice de coordination p par spectrophotométrie en étudiant l'absorbance A de solutions obtenues en mélangeant des solutions (stabilisées et tamponnées vers $\text{pH} = 3,5$) de sel de Mohr (sulfate d'ammonium-fer(II) hexahydraté $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et d'orthophénanthroline toutes les deux à la concentration $c = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. On note $V(\text{Fe}^{2+})$ et $V(\text{o}\Phi)$ respectivement les volumes versés de solution de sel de Mohr et de solution d'oΦ. On définit également le rapport $r = V(\text{Fe}^{2+})/V_{\text{total}}$ dans lequel $V_{\text{total}} = 20\text{mL}$. L'absorbance est mesurée à 550 nm c'est à dire à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du complexe. On suppose que seul le complexe $[\text{Fe}(\text{o}\Phi)_p]^{2+}$ absorbe à cette longueur d'onde et on néglige les propriétés basiques de l'orthophénanthroline.

$V(\text{Fe}^{2+})$ (mL)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
$V(\text{o}\Phi)$ (mL)	18,0	17,0	16,0	15,0	14,0	13,0	12,0
A	0,50	0,75	1,0	1,25	1,17	1,08	1,0
r	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40

La réaction de complexation est supposée quantitative (ie totale).

- Rappeler la loi de Beer-Lambert.
- Exprimer l'absorbance de la solution dans le cas où $n_0(\text{o}\Phi) \geq p \cdot n_0(\text{Fe}^{2+})$. L'absorbance sera exprimée en fonction du coefficient d'absorption molaire du complexe ϵ , de la longueur de la cuve utilisée ℓ , de c et de r .
- Exprimer l'absorbance de la solution dans le cas où $n_0(\text{o}\Phi) \leq p \cdot n_0(\text{Fe}^{2+})$ en fonction, entre autres, des grandeurs utilisées à la question précédente.
- Quelle particularité présente la courbe $A = f(r)$ lorsque $n_0(\text{o}\Phi) = p \cdot n_0(\text{Fe}^{2+})$? Exprimer alors $p = f(r)$ en ce point.
- Sur la partie réservée à cet effet sur l'annexe 1, tracer la courbe $A = f(r)$ à l'aide des valeurs expérimentales et en déduire l'indice de coordination p .
- On cherche dans cette question à comprendre la valeur de cet indice de coordination.
 - Donner les configurations électroniques, à l'état fondamental, de l'atome de fer ($Z = 26$), de l'ion fer(II) et du krypton ($Z = 36$) qui est le gaz noble qui suit le fer dans la classification périodique.
 - Sachant que l'ion fer(II) cherche à acquérir la structure électronique de valence du krypton, combien lui manque-t-il d'électrons ?
 - L'orthophénanthroline est représentée ci-contre. À quel nombre de liaisons ligand/cation métallique participe chaque molécule d'orthophénanthroline ? Expliquer et justifier la valeur de p .



B – Dosage d'une eau souterraine

Afin de doser les ions fer(II) dans une eau souterraine, on utilise la procédure décrite ci-dessous.

À $V_1 = 50,0$ mL d'eau souterraine à doser, on ajoute 25 mL de solution tampon pH = 3,5 et 25 mL d'une solution d'hydroxylamine (qui joue le rôle de stabilisant du fer(II), antioxydant). On ajoute alors à la microburette des volumes connus v de solution d'orthophénanthroline de concentration $c_{ophen} = 0,0100$ mol.L⁻¹ et on mesure à 550 nm l'absorbance de la solution obtenue pour chaque valeur de v .

Le volume équivalent est déterminé à partir de la courbe $A = f(v)$: on obtient $v_{\text{éq}} = 3,0$ mL.

7. Déterminer les expressions de l'absorbance A en fonction de v pour $v < v_{\text{éq}}$ et pour $v > v_{\text{éq}}$. On notera $V_0 = 100$ mL le volume total initial.
8. Pourquoi avoir choisi $V_0 >> v_{\text{éq}}$? En déduire l'allure de la courbe $A = f(v)$. Comment repère-t-on le volume équivalent sur la courbe $A = f(v)$?
9. Déterminer la concentration en ions fer(II) dans l'eau souterraine. Le résultat sera exprimé en mmol.L⁻¹.

II- ETUDE DE SOLUTIONS ANTIGELS MELANGES EAU / GLYCEROL

Données : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 6$ kJ.mol⁻¹ $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹ $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ g.mol⁻¹ $M(\text{glycérol}) = 92,1$ g.mol⁻¹

Le glycérol est le 1,2,3 propanetriol . C'est un liquide **très visqueux** à l'état pur à 20°C .

On peut utiliser des mélanges eau / glycérol comme liquide de refroidissement dans les moteurs, dans la mesure où la présence de glycérol dans l'eau abaisse la température d'apparition de la glace, et protège ainsi les moteurs de formation de glace lorsqu'ils sont à l'arrêt, de nuit, en extérieur l'hiver et en montagne par exemple. Ces mélanges peuvent avoir des fractions massiques en glycérol comprises entre 0,1 et 0,5 .

On supposera qu'en cas de formation de glace, seule l'eau solide, pure, se forme. Dans ce cas on pourra modéliser la transformation par la réaction chimique : (1) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{s}^*)}$ de constante $K^\circ(T)$

10. Donner l'expression du potentiel chimique de l'eau dans la solution de liquide de refroidissement, en supposant le mélange idéal, et en notant x_G la fraction molaire du glycérol.
11. Montrer qu'à 273 K, la constante de la réaction (1) vaut 1.
12. Rappeler la relation de Van't Hoff, appliquée à l'équilibre (1) de cristallisation. Intégrer cette relation entre 273 K et une autre température T .
13. On souhaite que l'équilibre (1) de cristallisation de l'eau ne se produise qu'à partir de $T = -15^\circ\text{C}$. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à cette température.
14. En déduire la fraction molaire minimale en glycérol nécessaire pour que la cristallisation de l'eau ne se produise pas avant -15°C .

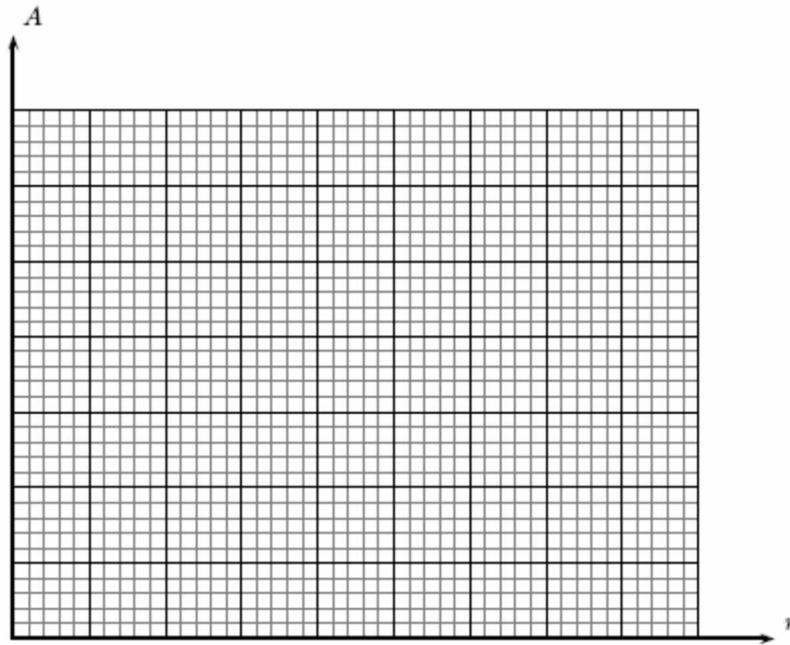
En été, lors d'un dysfonctionnement de la pompe du système de refroidissement, le liquide de refroidissement peut voir sa température s'élever fortement. On donne en annexe, le diagramme binaire liquide-vapeur de mélanges eau / glycérol, exprimé en **fractions molaires d'eau x_w** .

15. Indiquer sur le graphique la nature des différents domaines et nommer les courbes. Comment expliquez-vous l'allure de ce diagramme alors que le diagramme eau / éthanol présente un azéotrope ?
16. Quelle est la température d'ébullition d'un liquide de refroidissement vendu à 40% massique en glycérol ?
17. En cas de surchauffe du moteur, et d'ébullition du liquide de refroidissement, quelle est la composition de la vapeur formée, en début d'ébullition ?
18. En supposant que le liquide de refroidissement à 40% massique en glycérol atteint la température de 400K dans le moteur en raison d'une panne de pompe, calculer les proportions de liquide et de vapeur présentes dans le circuit de refroidissement. Même question à 460K. Quel est le risque ?
19. Donner la courbe d'analyse thermique de ce liquide de refroidissement, lorsqu'il s'échauffe de 300 à 580 K, en précisant les températures des points particuliers.

En réalité, si l'ébullition est atteinte, une soupape de sécurité s'ouvre, permettant d'évacuer la vapeur.

20. Comment évolue la composition du liquide de refroidissement resté dans le moteur ? Quelles sont les conséquences de cette évolution ?

ANNEXE



Représentation graphique de la question 5.

1

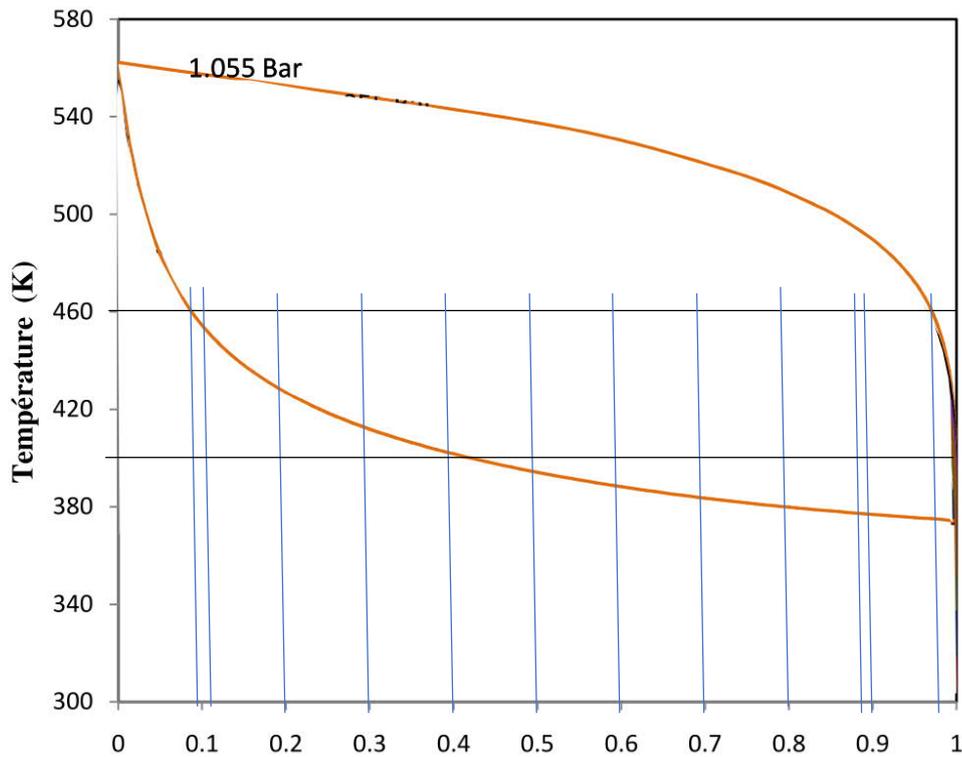


Diagramme binaire isobare en **fraction molaire d'eau x_w** , pour le système binaire eau / glycérol