



Année scolaire
2015/2016

Classes de PCSI 7
et de PCSI 5 et 6 option PSI

Devoir surveillé de chimie

n°7 (option PSI) ou n°8 (option PC)

Durée de l'épreuve : 2 heures

On rappelle que **la rédaction et la présentation doivent être soignées**, les réponses doivent être **justifiées** (avec concision) et les principaux résultats doivent être **encadrés**. Des points seront retirés en cas de non respect de ces consignes.

Usage des calculatrices : autorisé.

Rappels :

Loi de composition des incertitudes :

- pour un produit ou un quotient, si $x = \frac{ab}{c}$, alors $\frac{\delta x}{x} \approx \sqrt{\left(\frac{\delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\delta c}{c}\right)^2}$;

- pour une somme ou une différence, si $x = a + b$ ou $a - b$, alors $\delta x \approx \sqrt{(\delta a)^2 + (\delta b)^2}$.

On donne : $\frac{RT}{F} \ln 10 = e^\circ = 0,06 \text{ V}$ à 25°C

Partie I : Détermination de l'épaisseur de zinc déposé sur une rondelle

On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposé sur une rondelle en acier.

La surface métallique $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$ de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer en ions solubles Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Ce traitement conduit à l'obtention d'une solution S_0 d'un volume total $V_0 = 100,0 \pm 0,1 \text{ mL}$ contenant tous les ions cités ci-avant.

Dissolution de la rondelle dans l'acide nitrique, obtention de la solution S_0

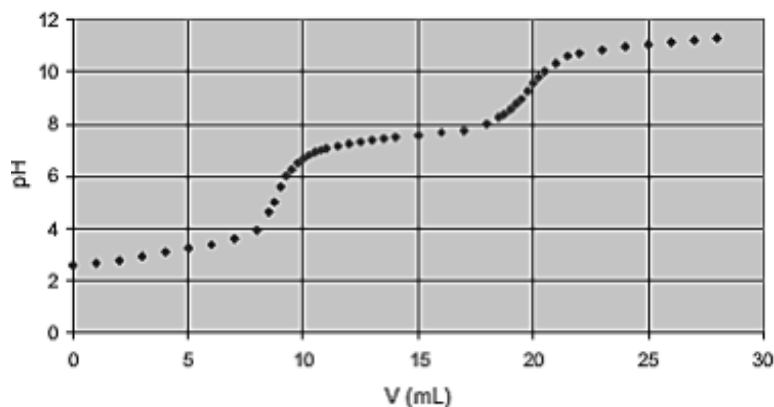
L'acide nitrique pur se présente sous forme d'un liquide moléculaire, très soluble dans l'eau.

- 1) Rappeler la formule brute de la molécule d'acide nitrique.
- 2) Rappeler quels sont les ions contenus dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Justifier la réponse en écrivant et justifiant la réaction qui s'est produite lorsqu'on a dissous de l'acide nitrique initialement pur dans de l'eau.
- 3) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la surface en zinc de la rondelle est traitée par la solution aqueuse d'acide nitrique lors de la constitution de la solution S_0 .
Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ ($E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$) et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}$ ($E^\circ_2 = +0,96 \text{ V}$).
- 4) Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction précédente à partir des potentiels standard des deux couples (expression à établir). Cette réaction permet-elle le passage de la totalité du zinc en solution ? À quelle condition ?

Titrages

Le titrage pH-métrique simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , suivi du titrage redox des ions Fe^{2+} permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur de zinc déposé sur la surface de la rondelle.

Dans un premier temps, on titre par pH-métrie un volume $V_1 = 50,0 \pm 0,1$ mL de la solution S_0 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire $C = 0,050 \pm 0,001$ mol·L⁻¹. La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts :



- le premier saut pour un volume versé $V_{eq1} = 8,8 \pm 0,1$ mL correspond au titrage simultané des ions H^+ et Fe^{3+} selon les équations chimiques :



- le second saut pour un volume versé $V_{eq2} = 19,8 \pm 0,1$ mL correspond au titrage simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} selon les équations chimiques :



- Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique.
- En considérant une solution qui contiendrait des ions Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} , chacun dans une concentration usuelle de $C_{tra} = 0,1$ mol·L⁻¹, déterminer à partir de quelle valeur de la concentration en ions HO^- les précipités $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ commencent à se former.
- Représenter sous forme de diagrammes **d'abscisse pH** les domaines de stabilité des couples de précipitation $Zn(OH)_2/Zn^{2+}$, $Fe(OH)_2/Fe^{2+}$ et $Fe(OH)_3/Fe^{3+}$, en précisant si les frontières sont des frontières d'existence ou de prédominance.
- En faisant le lien entre le diagramme précédent et la courbe pH-métrique du titrage, justifier que les ions H^+ et Fe^{3+} soient titrés simultanément, et avant les ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , eux-mêmes titrés simultanément.
- Déterminer la quantité de matière totale en ions Zn^{2+} et Fe^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 , assortie de son incertitude.
- Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier ? Sinon, quel bidon choisir pour le rejet ?

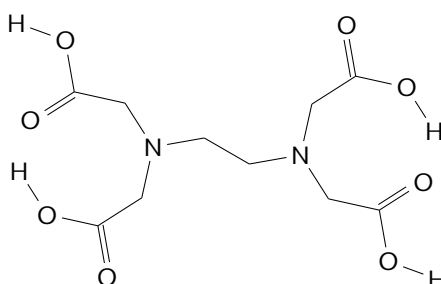
Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré rédox (ferroïne) un volume $V_2 = 10,0 \pm 0,1$ mL de la solution S_0 par une solution de sulfate cérique ($Ce^{4+} + SO_4^{2-}$) à la concentration $C' = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.

Seuls les ions Fe^{2+} réagissent selon l'équation : $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$
Le volume versé à l'équivalence vaut $V_{eq3} = 18,3 \pm 0,1$ mL.

- 11) Déterminer la quantité de matière en ions Fe^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 , assortie de son incertitude.
- 12) En déduire la quantité de matière en ions Zn^{2+} dans les 100 mL de solution S_0 et son incertitude.
- 13) En déduire l'épaisseur e de zinc déposé sur la rondelle en μm et son incertitude.
Masse molaire du zinc : $M = 65,41$ g·mol⁻¹
Masse volumique du zinc : $\rho = 7,134$ g·cm⁻³

Partie II : Dosage complexométrique d'une solution d'ions aluminium

De nombreux cations forment des complexes avec la tétrabase (notée Y^{4-}) de l'acide éthylènediamine tétraacétique (H_4Y) représenté ci-dessous.



La complexation est facilitée par un effet chélate du ligand. On peut ainsi doser de nombreux cations, dès lors qu'on dispose d'un moyen de repérage de l'équivalence. Très souvent, on utilise un indicateur coloré qui donne lui aussi des complexes colorés moins stables avec le cation.

On propose ici un dosage des ions aluminium Al^{3+} par l'EDTA. EDTA désigne, dans ce qui suit, une des formes suivantes : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ou Y^{4-} .

Comme la réaction de formation du complexe $[AlY]^-$ est lente, on réalise un dosage indirect utilisant les ions zinc.

Données :

- Constantes d'acidité de H_4Y : $K_{A1} = 10^{-2,0}$; $K_{A2} = 10^{-2,7}$; $K_{A3} = 10^{-6,2}$; $K_{A4} = 10^{-10,3}$
- Constantes de formation des complexes $[AlY]^-$: $\beta_{AlY} = 10^{16,1}$; $[ZnY]^{2-}$: $\beta_{ZnY} = 10^{15,9}$
- Al^{3+} , Zn^{2+} , $[AlY]^-$ et $[ZnY]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

Dosage de la solution d'EDTA par une solution titrée d'ions Zn^{2+}

- 1) Représenter le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH.

L'indicateur coloré utilisé pour le repérage de l'équivalence est l'orangé de xylénol, qui forme un complexe violet avec les ions Zn^{2+} .

L'orangé de xylénol est un polyacide. Dans le domaine de pH dans lequel les réactions se déroulent, seules 3 espèces peuvent intervenir : In^{4-} de couleur rouge, HIn^{3-} jaune et H_2In^{2-} jaune. Le complexe formé avec Zn^{2+} a pour formule $[ZnIn]^{2-}$, il est violet. On donne sur le document-réponse ci-joint, à rendre avec la copie, le diagramme de prédominance des espèces In^{4-} , HIn^{3-} , H_2In^{2-} et $[ZnIn]^{2-}$ en fonction de pH et de $pZn = -\log[Zn^{2+}]$.

- 2) Compléter le diagramme en attribuant les 4 domaines aux différentes espèces en justifiant brièvement.
- 3) Déduire du diagramme la valeur de la constante d'acidité du couple HIn^{3-}/In^{4-} .
- 4) À l'aide du diagramme, retrouver la valeur de la constante de formation β_{ZnIn} du complexe $[ZnIn]^{2-}$.

- 5) Retrouver, par le calcul, l'équation du segment compris entre $\text{pH} = 3,2$ et $\text{pH} = 6,4$.
Pour cela, écrire la réaction d'échange de particules H^+ et Zn^{2+} entre les deux espèces de part et d'autre de cette frontière, exprimer la constante d'équilibre de cette réaction, et exprimer la condition de frontière...

Le protocole du dosage de la solution d'ions H_2Y^{2-} par une solution d'ion Zn^{2+} est le suivant.

- Introduire un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} puis un volume d'eau distillée d'environ 110 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine (base notée B, le couple BH^+ / B a une constante d'acidité K_A telle que $\text{p}K_A = 5,1$).
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 20,1 mL et 20,0 mL.

- 6) Donner le matériel utilisé pour les divers prélèvements et ajouts de solutions.
- 7) Écrire l'équation de la réaction support de titrage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces. Calculer sa constante d'équilibre.
- 8) Avant l'équivalence, indiquer la couleur de la solution.
- 9) Écrire l'équation de la réaction induisant un changement de couleur de la solution à l'équivalence et préciser la couleur de la solution après l'équivalence. Justifier pourquoi le pH est maintenu à une valeur proche de 5 lors du dosage ; comment y parvient-on ? Indiquer s'il convient de relever le volume équivalent au début ou à la fin du virage.
- 10) Calculer la concentration de la solution d'EDTA, C_{EDTA} .

Dosage de la solution d'ions aluminium

Le protocole du dosage de la solution d'ions Al^{3+} notée **S**, de concentration C_{Al} , est le suivant.

- Dans un erlenmeyer, introduire successivement une prise d'essai de volume $V_S = 10,0$ mL de la solution **S**, un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} de concentration C_{EDTA} déterminée précédemment, puis un volume d'eau distillée d'environ 100 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine.
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On précise que l'orangé de xylénol ne forme pas de complexe avec les ions Al^{3+} .

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 13,4 mL et 13,6 mL.

- 11) Écrire l'équation de la réaction qui se produit avant le dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces.
- 12) Écrire l'équation de la réaction de dosage. Dresser la liste des espèces présentes dans l'erlenmeyer avant puis après le virage de la solution.
- 13) Calculer la concentration C_{Al} de la solution **S**.

NOM :

Document-réponse

Diagramme de prédominance pour les 3 formes de l'orangé de xylénol et son complexe avec les ions Zn^{2+}

