

# PCSI 2015/2016

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7 (option PSI) et n°8 (option PC)

**N.B.** Dans ce corrigé, on choisit de représenter le proton en solution aqueuse par la notation  $H_{(aq)}^+$ . On pourrait aussi utiliser la modélisation  $H_3O_{(aq)}^+$ , ce qui nécessiterait d'ajouter autant de molécules d'eau dans les équations des réactions (par exemple :  $HNO_{3(\ell)} + H_2O_{(\ell)} = H_3O_{(aq)}^+ + NO_3^-(aq)$  serait l'équation de la dissolution de l'acide nitrique dans la question 2).

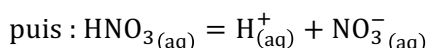
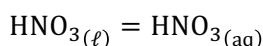
### Partie I : Détermination de l'épaisseur de zinc déposé sur une rondelle

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

1) La molécule d'acide nitrique a pour formule brute :

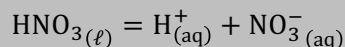


2) Lors de la dissolution du corps pur  $HNO_{3(\ell)}$  dans l'eau, les molécules sont tout d'abord solvatées, puis, l'acide nitrique est dissocié en ions, ces deux phénomènes se modélisant par les équations :



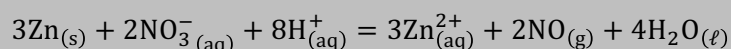
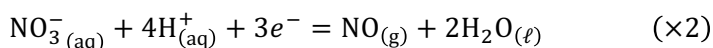
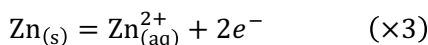
L'acide nitrique étant un **acide fort** dans l'eau, cette dernière réaction est quasi-totale, si bien que l'espèce  $HNO_{3(aq)}$  est quasi inexistante en solution aqueuse. On rend donc compte de l'ensemble du phénomène de dissolution en additionnant les réactions précédentes :

L'acide nitrique se dissout totalement dans l'eau selon :



La solution obtenue contient donc des ions  $H_{(aq)}^+$  et  $NO_3^-(aq)$ .

3) On écrit les demi-équations électroniques des couples mis en jeu en équilibrant avec  $H^+$ , car on cherche un bilan en solution acide, puis on trouve une combinaison linéaire qui élimine les électrons :



4) On imagine un système où la réaction précédente serait à l'équilibre chimique. Dans ce cas, on exprime **l'unicité du potentiel**, c'est-à-dire le fait que la formule de Nernst donne la même valeur lorsqu'on l'applique aux deux demi-équations électroniques. Ainsi :

$$E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left( \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{3} \log \left( \frac{a_{\text{NO}_3^-} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{NO}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right)$$

$$E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{6} \log \left( \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^3}{a_{\text{Zn}}^3} \right) = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{6} \log \left( \frac{a_{\text{NO}_3^-}^2 a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{NO}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right)$$

$$\frac{e^{\circ}}{6} \log \left( \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^3 a_{\text{NO}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{Zn}}^3 a_{\text{NO}_3^-}^2 a_{\text{H}^+}^8} \right) = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1$$

On reconnaît dans la parenthèse le quotient réactionnel de l'équation. Comme on est à l'équilibre chimique, il s'agit donc de la constante d'équilibre demandée :

$$\frac{e^{\circ}}{6} \log(K^{\circ}) = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1$$

Finalement :

$$K^{\circ} = 10^{\frac{6}{e^{\circ}}(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1)} = 10^{172}$$

$K^{\circ} \gg 1$  : cette réaction est extrêmement favorable thermodynamiquement. Comme le zinc est un corps condensé pur, sa disparition rigoureusement totale est possible, à condition qu'il soit réactif limitant. Il faut donc apporter **l'acide nitrique en excès** pour faire passer tout le zinc en solution, sous forme d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

Une partie de l'acier dont est constitué la rondelle sous la couche de zinc sera également attaqué lors de cette opération, ce qui conduira à la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution  $S_0$ .

### Titrages

**5)** Un pH-mètre est un voltmètre, qui mesure la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans la solution :

- l'**électrode de verre**, qui possède une fine membrane de verre qui se polarise en fonction du pH de la solution ;
- une **électrode de référence**, qui possède un potentiel fixe, par exemple l'électrode de référence au calomel.

**6)** La précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  correspond au sens direct de la réaction de constante  $K^{\circ}_2$ . Elle a donc lieu dès que son quotient réactionnel  $Q_2 = \frac{(c^{\circ})^4}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3}$  devient inférieur à  $K^{\circ}_2$ .

Pour une solution qui contiendrait une concentration initiale  $[\text{Fe}^{3+}] = C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la condition  $\frac{(c^{\circ})^4}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3} < K^{\circ}_2$  permet d'établir :

$$[\text{HO}^-] > c^{\circ} \left( \sqrt[3]{\frac{c^{\circ}}{C_{tra} K^{\circ}_2}} \right) = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  commence quand la concentration de  $\text{HO}^-$  atteint :  
 $[\text{HO}^-]_{\min} = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On procède de même pour les deux autres précipités.

Le quotient réactionnel de la réaction de constante  $K^{\circ}_3$  étant  $Q_3 = \frac{(c^{\circ})^3}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$ , on trouve pour  $[\text{Fe}^{2+}] = C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

$$[\text{HO}^-] > c^{\circ} \left( \sqrt{\frac{c^{\circ}}{C_{tra} K^{\circ}_3}} \right) = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  commence quand la concentration de  $\text{HO}^-$  atteint :  
 $[\text{HO}^-]_{\min} = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le quotient réactionnel de la réaction de constante  $K^\circ_4$  étant  $Q_4 = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$ , on trouve pour  $[\text{Zn}^{2+}] = C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

$$[\text{HO}^-] > c^\circ \left( \sqrt{\frac{c^\circ}{C_{tra} K^\circ_4}} \right) = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  commence quand la concentration de  $\text{HO}^-$  atteint :  
 $[\text{HO}^-]_{\min} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

*Remarque : Les produits de solubilité  $K_{s_i}$  des différents précipités correspondent aux inverses des constantes d'équilibre  $K^\circ_i$ . Il était donc inutile de donner les valeurs des  $K_{s_i}$ , comme cela était fait dans la version de l'énoncé distribuée le jour de l'épreuve. On pouvait d'ailleurs remarquer dans cette version qu'on n'avait pas exactement  $K_{s_i} = \frac{1}{K^\circ_i}$ , ce qui était dû au fait que les données provenaient de deux sources différentes...*

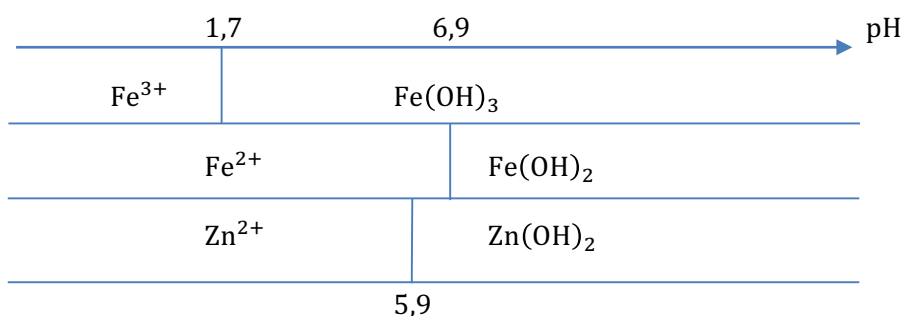
**7)** En calculant les valeurs de pH correspondant aux concentrations en  $\text{HO}^-$  déterminées à la question précédente, on obtient les **frontières d'existence** des précipités en abscisse pH. On effectue pour cela ( $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$  étant le produit ionique de l'eau à 25°C) :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e c^\circ}{[\text{HO}^-]}\right) = 14 + \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right)$$

... qui donne des valeurs de pH de frontière respectivement égales à 1,7 ; 6,9 ; 5,9 pour les précipités respectifs  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Les précipités sont des donneurs de la particule  $\text{HO}^-$  dans les différents couples, ils existent donc aux concentrations de  $\text{HO}^-$  les plus élevées, soit **à droite des frontières d'existence** (une valeur *minimale* de  $[\text{HO}^-]$  pour la précipitation correspond bien à une valeur *minimale* de pH).

D'où le diagramme demandé, pour  $C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour chaque cation :



**8)** Si on admet que les concentrations des différents cations dans la solution  $S_0$  ne sont pas trop éloignées, en ordre de grandeur, de la concentration  $C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , alors on peut utiliser le diagramme de la question précédente pour raisonner.

D'après la courbe pH-métrique fournie, le pH initial est de l'ordre de 2, ce qui est dû à l'excès d'acide nitrique. Ce point est situé dans le domaine d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce qui montre que ce précipité existe dès le début.

La soude versée de  $V = 0$  à  $V = V_{eq1}$  fait lentement augmenter le pH, ce qui est lié à la diminution progressive simultanée des concentrations de  $\text{H}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution : **les deux réactions de constantes  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$  ont lieu simultanément.**

Avant le premier saut, le pH reste voisin de 3 ou 4, ce qui est hors du domaine d'existence des précipités  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  : pendant toute cette première phase, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ne sont rigoureusement pas titrés.

Lorsque les ions  $H^+$  et  $Fe^{3+}$  sont quasiment épuisés, la soude n'est plus consommée et le pH augmente brusquement : c'est le premier **saut de pH** en  $V = V_{eq1}$ . On atteint alors, presque au même pH, les frontières d'existence de  $Fe(OH)_2$  et de  $Zn(OH)_2$ , qui sont très proches.

La soude versée de  $V = V_{eq1}$  à  $V = V_{eq2}$  fait alors à nouveau lentement augmenter le pH, au voisinage de 8, ce qui montre bien que les précipités  $Fe(OH)_2$  et de  $Zn(OH)_2$  sont présents tous les deux : cette phase correspond à la précipitation simultanée de  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  selon les réactions de constantes  $K^{\circ}_3$  et  $K^{\circ}_4$ .

Lorsque les ions  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  sont épuisés, à  $V = V_{eq2}$ , se produit le deuxième saut de pH, puis la soude s'accumule et le milieu devient nettement basique.

**9)** La quantité de soude, donc d'ions  $HO^-$ , versée entre  $V = V_{eq1}$  et  $V = V_{eq2}$  est égale à :

$$n_{HO^-} = C(V_{eq2} - V_{eq1})$$

Cette quantité sert à titrer  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  simultanément. Or, d'après les équations des réactions de titrage, il faut  $2 \times n_{Fe^{2+}}$  d'ions  $HO^-$  pour doser les ions  $Fe^{2+}$  et  $2 \times n_{Zn^{2+}}$  d'ions  $HO^-$  pour doser les ions  $Zn^{2+}$ , d'où :

$$n_{HO^-} = C(V_{eq2} - V_{eq1}) = 2 \times n_{Fe^{2+}} + 2 \times n_{Zn^{2+}}$$

On en déduit la quantité totale en ions  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  dans le prélèvement :

$$n_{Fe^{2+}} + n_{Zn^{2+}} = \frac{C(V_{eq2} - V_{eq1})}{2}$$

En divisant par le volume  $V_1$  du prélèvement, on obtient la somme des concentrations dans la solution  $S_0$ . Puis en multipliant par le volume  $V_0$ , on obtient **la quantité totale des ions  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  dans  $S_0$**  :

$$N_{tot} = N_{Fe^{2+}} + N_{Zn^{2+}} = \frac{C(V_{eq2} - V_{eq1})V_0}{2V_1} = 5,500 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On évalue l'incertitude à l'aide des formules de composition rappelées en début d'énoncé :

$$\frac{\delta N_{tot}}{N_{tot}} = \sqrt{\left(\frac{\delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{eq2}^2 + \delta V_{eq1}^2}{(V_{eq2} - V_{eq1})^2}\right) + \left(\frac{\delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_1}{V_1}\right)^2} = 0,0239$$

$$\dots \text{ soit } \delta N_{tot} = 0,0239 N_{tot} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

En conclusion :

La quantité totale d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  dans  $S_0$  est :  
 $N_{tot} = N_{Fe^{2+}} + N_{Zn^{2+}} = (5,50 \pm 0,13) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

**10)** En fin de titrage, la solution contient des précipités d'hydroxydes de fer et de zinc. Il faut donc verser le contenu du bécher dans le bidon de récupération des éléments métalliques, qui est un bidon sur lequel figure généralement l'indication : « **Métaux** ».

**11)** Dans ce titrage, la quantité d'ions  $Fe^{2+}$  dans le prélèvement est exactement égal à la quantité d'ions  $Ce^{4+}$  versés à l'équivalence, d'où :

$$n'_{Fe^{2+}} = C'V_{eq3}$$

En divisant par le volume  $V_2$  du prélèvement, on obtient la concentration de  $Fe^{2+}$  dans la solution  $S_0$ . Puis en multipliant par le volume  $V_0$ , on obtient **la quantité totale des ions  $Fe^{2+}$  dans  $S_0$**  :

$$N_{Fe^{2+}} = \frac{C'V_{eq3}V_0}{V_2} = 4,026 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On évalue alors l'incertitude :

$$\frac{\delta N_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{Fe}^{2+}}} = \sqrt{\left(\frac{\delta C'}{C'}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{\text{eq}3}}{V_{\text{eq}3}}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_2}{V_2}\right)^2} = 0,0469$$

$$\dots \text{ soit } \delta N_{\text{Fe}^{2+}} = 0,0469 N_{\text{Fe}^{2+}} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

En conclusion :

$$\begin{array}{l} \text{La quantité d'ions } \text{Fe}^{2+} \text{ dans } S_0 \text{ est :} \\ N_{\text{Fe}^{2+}} = (4,03 \pm 0,19) \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}. \end{array}$$

**12)** D'après les résultats des questions 9 et 11, on en déduit la quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  par simple différence :

$$N_{\text{Zn}^{2+}} = N_{\text{tot}} - N_{\text{Fe}^{2+}} = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On évalue alors l'incertitude :

$$\delta N_{\text{Zn}^{2+}} = \sqrt{(\delta N_{\text{tot}})^2 + (\delta N_{\text{Fe}^{2+}})^2} = 0,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En conclusion :

$$\begin{array}{l} \text{La quantité d'ions } \text{Zn}^{2+} \text{ dans } S_0 \text{ est :} \\ N_{\text{Zn}^{2+}} = (1,47 \pm 0,23) \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}. \end{array}$$

**13)** On a trouvé qu'il y avait une quantité  $N_{\text{Zn}^{2+}}$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution  $S_0$ , qui proviennent de l'oxydation de la même quantité de zinc qui recouvrait la rondelle (réaction écrite question 3). En multipliant par la masse molaire, on obtient la masse du zinc, et en divisant par la masse volumique, on trouve le volume  $V_{\text{Zn}}$  de zinc qui recouvrait la rondelle :

$$V_{\text{Zn}} = \frac{N_{\text{Zn}^{2+}} M}{\rho}$$

Ce volume est égal au produit de la surface par l'épaisseur :

$$V_{\text{Zn}} = e \times S$$

On en déduit finalement :

$$e = \frac{N_{\text{Zn}^{2+}} M}{\rho S} = 1,41 \text{ } \mu\text{m}$$

On évalue alors l'incertitude (en négligeant les incertitudes sur  $M$  et  $\rho$ , qui sont données avec 4 chiffres significatifs) :

$$\frac{\delta e}{e} = \sqrt{\left(\frac{\delta N_{\text{Zn}^{2+}}}{N_{\text{Zn}^{2+}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta S}{S}\right)^2} = 0,162$$

$$\dots \text{ soit } \delta e = 0,162e = 0,23 \text{ } \mu\text{m}$$

En conclusion :

$$\text{L'épaisseur de zinc déposé sur la rondelle est de } e = (1,41 \pm 0,23) \text{ } \mu\text{m}.$$

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

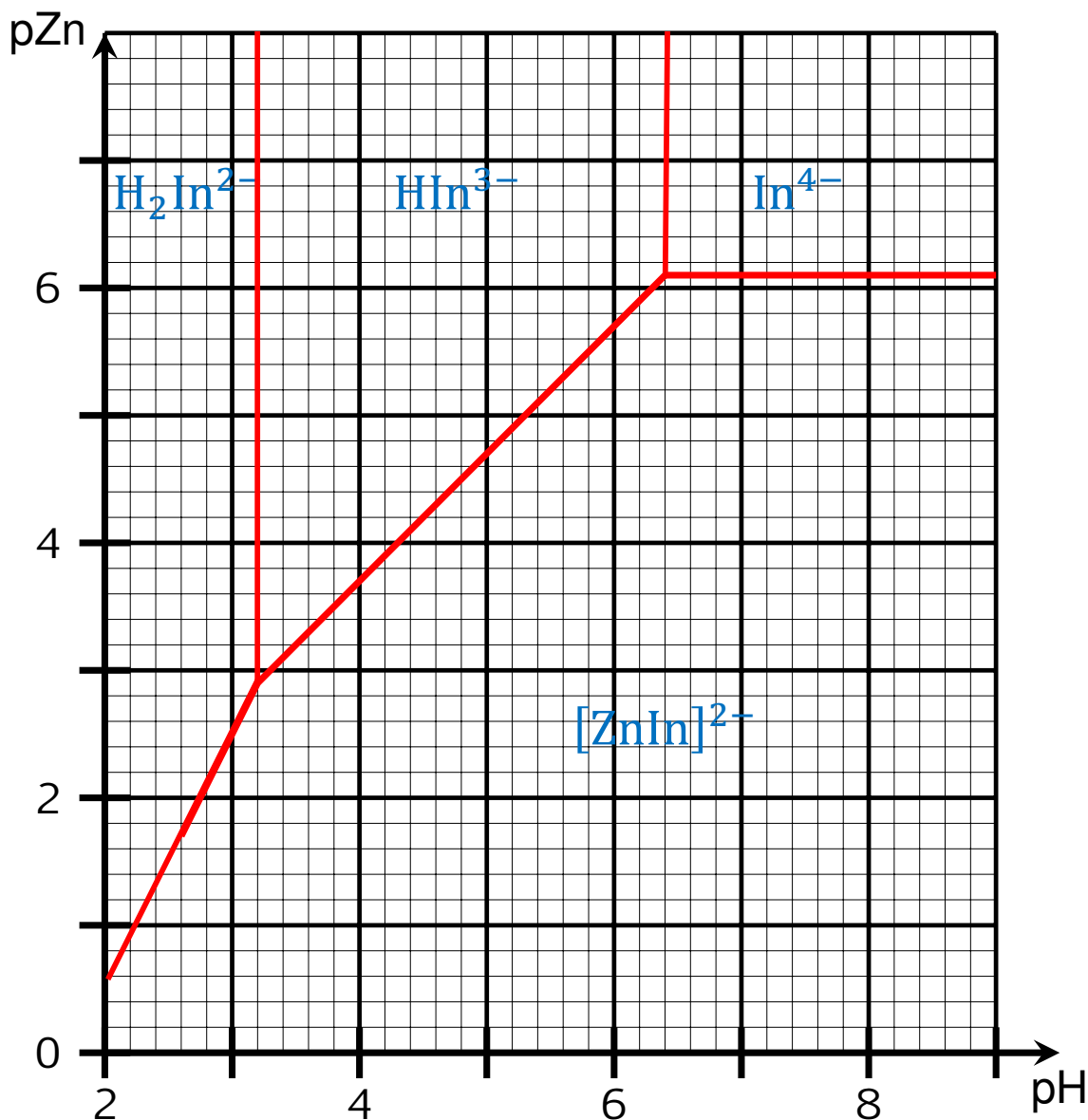
1) Les frontières de prédominance pour un couple acido-basique sont situées à  $\text{pH} = \text{p}K_a = -\log K_a$ . On déduit donc le diagramme de prédominance du tétraacide  $\text{H}_4\text{Y}$  des quatre valeurs de  $K_{a_i}$  successives fournies :

	2,0	2,7	6,2	10,3	→ pH
$\text{H}_4\text{Y}$	$\text{H}_3\text{Y}^-$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$\text{HY}^{3-}$	$\text{Y}^{4-}$	

2) Dans le couple de complexation  $[\text{ZnIn}]^{2-}/\text{In}^{4-}$ , le complexe  $[\text{ZnIn}]^{2-}$  peut être considéré comme un donneur de la particule  $\text{Zn}^{2+}$ , et l'ion  $\text{In}^{4-}$  comme un accepteur de  $\text{Zn}^{2+}$ .  
On en déduit que l'accepteur  $\text{In}^{4-}$  prédomine dans les zones pauvres en  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{pZn}$  élevé), et le donneur  $[\text{ZnIn}]^{2-}$  dans les zones riches en  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{pZn}$  faible).

Par ailleurs,  $\text{In}^{4-}$  est la base conjuguée de  $\text{HIn}^{3-}$ , qui est elle-même la base conjuguée de  $\text{H}_2\text{In}^{2-}$ . Ces trois espèces prédominent donc tour à tour des pH les plus élevés vers les plus faibles.

D'où le diagramme de prédominance :

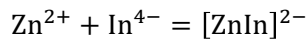


3) On lit sur le diagramme le pH de la frontière de prédominance du couple  $\text{HIn}^{3-}/\text{In}^{4-}$  :  $\text{pH}_{fr} = 6,4$ , ce qui correspond au  $\text{p}K_a$  de ce couple.

D'où la constante d'acidité  $K_a$  :

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 10^{-6,4}$$

4) La réaction de formation du complexe  $[\text{ZnIn}]^{2-}$ , de constante d'équilibre  $\beta_{\text{ZnIn}}$ , est la réaction d'équation :



Dans un état d'équilibre, la constante  $\beta_{\text{ZnIn}}$  est égale au quotient réactionnel, soit :

$$\beta_{\text{ZnIn}} = \frac{[\text{ZnIn}]^{2-} \cdot c^\circ}{[\text{Zn}^{2+}][\text{In}^{4-}]}$$

À la frontière de prédominance entre  $[\text{ZnIn}]^{2-}$  et  $\text{In}^{4-}$ , ces deux concentrations sont égales, la concentration de frontière  $[\text{Zn}^{2+}]_{fr}$  vérifie donc :

$$\beta_{\text{ZnIn}} = \frac{c^\circ}{[\text{Zn}^{2+}]_{fr}}$$

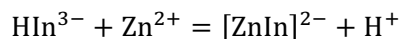
Soit :

$$\log \beta_{\text{ZnIn}} = \text{pZn}_{fr}$$

On lit sur le diagramme :  $\text{pZn}_{fr} = 6,1$ , donc :

$$\beta_{\text{ZnIn}} = 10^{+6,1}$$

5) Le segment entre  $\text{pH} = 3,2$  et  $\text{pH} = 6,4$  sépare les domaines de  $\text{HIn}^{3-}$  et  $[\text{ZnIn}]^{2-}$ . Pour retrouver l'équation de cette frontière, on écrit tout d'abord l'équation d'échange des particules  $\text{H}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  entre ces deux espèces :



Cette équation est la somme de la réaction de dissociation de  $\text{HIn}^{3-}$  ( $\text{HIn}^{3-} = \text{In}^{4-} + \text{H}^+$ , constante  $K_a = 10^{-6,4}$ , cf. question 3) et de la réaction de complexation ( $\text{Zn}^{2+} + \text{In}^{4-} = [\text{ZnIn}]^{2-}$ , constante  $\beta_{\text{ZnIn}} = 10^{+6,1}$ , cf. question 4). Sa constante d'équilibre vaut donc :

$$K^\circ = K_a \times \beta_{\text{ZnIn}} = 10^{-6,4+6,1} = 10^{-0,3}$$

Dans un état d'équilibre, la constante  $K^\circ$  est égale au quotient réactionnel, soit :

$$K^\circ = \frac{[\text{ZnIn}]^{2-} [\text{H}^+]}{[\text{HIn}^{3-}] [\text{Zn}^{2+}]}$$

À la frontière de prédominance entre  $\text{HIn}^{3-}$  et  $[\text{ZnIn}]^{2-}$ , ces deux concentrations sont égales, les concentrations des particules à la frontière vérifient donc :

$$K^\circ = \frac{[\text{H}^+]_{fr}}{[\text{Zn}^{2+}]_{fr}}$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_{fr} = \frac{[\text{H}^+]_{fr}}{K^\circ}$$

D'où l'équation de la frontière demandée :

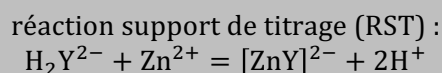
$$\text{pZn}_{fr} = \text{pH}_{fr} + \log K^\circ = \text{pH}_{fr} - 0,3$$

On vérifie bien sur le graphe que cette frontière a un coefficient directeur de 1 et une ordonnée à l'origine de  $-0,3$  (en prolongeant le graphe jusqu'à l'abscisse 0).

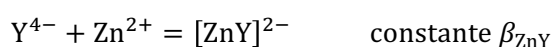
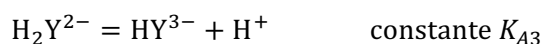
6) Pour prélever précisément le volume  $V_0$ , on utilise une **pipette jaugée**. On introduit le prélèvement dans un **bécher** ou un **erlenmeyer**. On y ajoute le volume approximatif d'eau distillée au moyen d'une **éprouvette graduée**. Les gouttes d'acide chlorhydrique, de soude et d'orangé de xylénol sont ajoutés au moyen d'une **pipette en polyéthylène**.

La solution titrante est progressivement ajoutée grâce à une **burette graduée**.

7) D'après le diagramme de la question 1, l'espèce prédominante de l'EDTA à pH compris entre 5 et 6 est  $H_2Y^{2-}$ . Les ions  $Zn^{2+}$  apportés à la burette complexent donc l'EDTA pour former  $[ZnY]^{2-}$  selon :



Cette réaction est la somme des trois réactions suivantes :



On en déduit sa constante d'équilibre :

$$K^{\circ}_{RST} = K_{A3} \times K_{A4} \times \beta_{ZnY} = 10^{-0,6}$$

Cette constante d'équilibre peut paraître faible pour une réaction support de titrage, mais en réalité, la réaction est déplacée par le fait que le tampon consomme les ions  $H^+$  libérés, dont la concentration d'équilibre est maintenue aux alentours de  $10^{-6}$  à  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH entre 5 et 6).

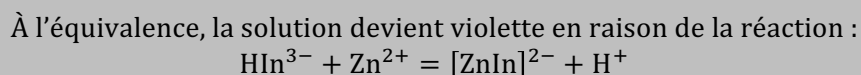
Il faudrait ainsi plutôt raisonner sur la constante d'équilibre apparente  $K^{\circ'}_{RST} = \frac{[ZnY]^{2-}}{[H_2Y^{2-}][Zn^{2+}]} = \frac{K^{\circ}_{RST}}{[H^+]^2}$ ,

qui serait de l'ordre de  $10^{+10}$  ou  $10^{+11}$  : la réaction est bien extrêmement favorable dans ces conditions de pH.

8) Les seules espèces colorées dans ce titrage sont les formes acido-basiques de l'orangé de xylénol et le complexe  $[ZnIn]^{2-}$ . Or avant l'équivalence, les ions  $Zn^{2+}$  sont quasi-totalement consommés par la réaction support de titrage : pZn d'équilibre est donc très élevé ; il ne se forme quasiment pas de complexe  $[ZnIn]^{2-}$ . À pH entre 5 et 6, on voit sur le diagramme de la question 2 que **l'espèce prédominante est  $HIn^{3-}$** , qui est jaune d'après l'énoncé.

La solution est jaune avant l'équivalence.

9) Lorsque l'EDTA est épuisé, les ions  $Zn^{2+}$  que l'on verse ne sont plus consommés par la RST. Ils vont donc réagir avec  $HIn^{3-}$  pour former le complexe  $[ZnIn]^{2-}$ , qui est violet (on voit sur le diagramme de la question 2 que lorsque pZn diminue à pH  $\approx 5 - 6$ , l'espèce stable devient  $[ZnIn]^{2-}$ ).



Cette réaction **commence** au moment précis où les ions  $Zn^{2+}$  ne réagissent plus selon la RST, c'est à dire quand l'EDTA est épuisé. C'est donc au **début du virage** jaune→violet qu'il faut relever le volume équivalent.

Le choix d'un pH entre 5 à 6 répond à différentes contraintes, notamment :

- si le pH était supérieur à 6, l'espèce prédominante de l'indicateur serait  $In^{4-}$ , qui est rouge ; un virage rouge→violet serait beaucoup plus difficile à détecter ;
- si le pH était inférieur à 5, la RST serait moins favorable thermodynamiquement, puisque c'est une faible concentration de  $H^+$  qui permet de déplacer l'équilibre, comme on l'a expliqué à la question 7.

Le pH est maintenu constant grâce au **tampon** constitué en mélangeant trois spatules de la base B (hexaméthylènetétramine) avec de l'acide chlorhydrique, ce qui en transforme une partie en  $BH^+$ . Le



couple  $BH^+/B$  maintient alors le pH au voisinage du  $pK_A$  de ce couple, qui est de 5,1.

**10)** D'après l'équation de la RST, la quantité d'EDTA apportée dans le bécher est égal à la quantité d'ions  $Zn^{2+}$  apportés à l'équivalence, d'où la relation :

$$C_{EDTA}V_0 = C_{Zn}V_{eq}$$

... où  $V_{eq} \approx 20,0(5)$  mL (moyenne entre les deux valeurs relevées, mais sans garantir le chiffre 5 car il n'y a que deux valeurs...).

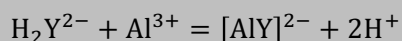
Finalement :

$$C_{EDTA} = \frac{C_{Zn}V_{eq}}{V_0} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

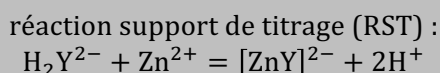
### Dosage de la solution d'ions aluminium

**11)** L'analyse du protocole montre qu'il s'agit d'un titrage d'excès (ou « dosage en retour »).

Les ions  $Al^{3+}$  sont tout d'abord **intégralement complexés par l'EDTA**, ce dernier état introduit en excès. L'équation de cette réaction est, à pH entre 5 et 6, similaire à la complexation de  $Zn^{2+}$ , mais comme cette réaction est « lente », on peut la mener préalablement durant la durée nécessaire et éventuellement en chauffant. Son équation est :



**12)** Quand la réaction précédente est terminée, on titre l'EDTA restant par les ions  $Zn^{2+}$ , exactement comme dans le dosage précédent (question 7) :



Le principe de détection de l'équivalence a déjà été exposé question 9.

Ainsi, avant l'équivalence, la solution contient :

- le complexe  $[AlY]^{2-}$  ;
- l'EDTA  $H_2Y^{2-}$  qui reste à doser ;
- le complexe  $[ZnY]^{2-}$  déjà produit par la RST
- l'indicateur  $HIn^{3-}$  : **la solution est jaune.**

Après l'équivalence, la solution contient :

- le complexe  $[AlY]^{2-}$  ;
- l'excès de titrant  $Zn^{2+}$  qui s'accumule après le virage ;
- le complexe  $[ZnY]^{2-}$  produit par la RST
- le complexe  $[ZnIn]^{2-}$  formé juste après l'équivalence : **la solution est violette.**

**13)** Le titrage de l'EDTA par  $Zn^{2+}$  montre qu'après la complexation avec  $Al^{3+}$  il restait :

$$n_{EDTA,restant} = C_{Zn}V'_{eq}$$

... où  $V'_{eq} = 13,5$  mL (moyenne entre les deux valeurs relevées).

Or la quantité totale d'EDTA qu'on avait introduite au début valait :

$$n_{EDTA,totale} = C_{EDTA}V_0$$

La différence entre ces deux valeurs représente la quantité d'EDTA qui a réagi avec  $Al^{3+}$  dans la réaction écrite question 11, c'est donc exactement la quantité d'ions  $Al^{3+}$  que l'on cherche :

$$n_{Al^{3+}} = n_{EDTA,totale} - n_{EDTA,restant}$$

On en déduit :

$$C_{Al}V_S = C_{EDTA}V_0 - C_{Zn}V'_{eq}$$

Et finalement :

$$C_{Al} = \frac{C_{EDTA}V_0 - C_{Zn}V'_{eq}}{V_S} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$