

# PCSI 2016/2017 option PSI

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7

### Partie I : Étude de l'alliage 2024

#### A – Structure

##### A.1) Étude de la phase $\alpha$

Dans l'**annexe 1**, on apprend que l'aluminium pur cristallise dans un réseau CFC compact et que le cuivre est un élément d'alliage, c'est-à-dire qu'une petite proportion d'atomes de cuivre se retrouve dans la maille de l'aluminium.

La question porte sur la localisation de ces atomes de cuivre :

- première hypothèse : ils **remplacent** des atomes d'aluminium aux nœuds du réseau CFC. Le document rappelle que cela est possible si les atomes d'aluminium et de cuivre ont des rayons « similaires ». Dans l'**annexe 2**, on trouve  $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$ , soit environ 10% d'écart entre les deux valeurs, ce qui semble peu important. Cette hypothèse semble donc plausible.

- deuxième hypothèse : ils sont localisés dans les **sites interstitiels** de l'empilement compact de l'aluminium. On rappelle qu'il existe deux types de sites : les sites **tétraédriques**, situés **au centre de chaque « petit cube »** (huitièmes de cube, dessinés en pointillés sur la vue de l'annexe 1), et les sites **octaédriques**, situés **au centre du cube et au milieu des arêtes**. Afin de vérifier si les atomes de cuivre peuvent être localisés dans ces interstices, on va calculer leur taille :

En notant  $R$  le rayon de l'atome constituant l'empilement compact (ici l'aluminium) et  $a$  l'arête du cube, on rappelle tout d'abord que la tangence entre atomes implique la relation :  $2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ , soit  $a = 2\sqrt{2}R$ .

*Interstices tétraédriques*

L'atome le plus gros qu'on puisse insérer a un rayon  $R_T$  tel que :  $R + R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  (tangence le long de la grande diagonale du cube). Or  $a = 2\sqrt{2}R$ , donc :  $R + R_T = R\sqrt{\frac{3}{2}}$ , dont on déduit :

$R_T = R \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$ . Une application numérique avec  $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$  donne un rayon de  $R_T = 32 \text{ pm} \ll R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$ . Ce site est beaucoup trop petit pour accueillir un atome de cuivre !

*Interstices octaédriques*

L'atome le plus gros qu'on puisse insérer a un rayon  $R_O$  tel que :  $R + R_O = \frac{a}{2}$  (tangence le long de l'arête du cube). Or  $a = 2\sqrt{2}R$ , donc :  $R + R_O = \sqrt{2}R$ , dont on déduit :  $R_O = R(\sqrt{2} - 1)$ . Une application numérique avec  $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$  donne un rayon de  $R_O = 59 \text{ pm} \ll R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$ . Bien que plus grand que le site tétraédrique, ce site est toujours nettement trop petit pour accueillir un atome de cuivre.

En conclusion, au vu des rayons des atomes, l'hypothèse d'une substitution d'atomes d'aluminium par des atomes de cuivre est beaucoup plus probable :

La phase  $\alpha$  est un alliage par substitution.

## A.2) Étude de la phase $\beta$

a) Sur la maille parallélépipédique dessinée, on voit 4 atomes de cuivre positionnés sur des faces, donc partagés entre deux mailles. La population en cuivre est donc :

$$p_{\text{Cu}} = 4 \times \frac{1}{2} = 2 \text{ atomes par maille.}$$

Les atomes d'aluminium occupent 8 sommets de la maille (et sont donc partagés entre 8 mailles), quatre milieux d'arêtes (partagés entre 4 maille), deux centres de faces (partagés entre 2 mailles) ; il y a également un atome au centre de la maille. D'où la population :

$$p_{\text{Al}} = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4 \text{ atomes par maille.}$$

La maille contient 2 atomes Cu et 4 atomes Al par maille.  
La formule de brute de la phase  $\beta$  est donc  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

b) La maille étant un parallélépipède à base carrée de côté  $a = b = 0,404 \text{ nm}$  et de hauteur  $c = 0,58 \text{ nm}$ , son volume est  $V = abc$ .

On calcule donc la masse volumique du cristal en divisant la masse de cette maille par son volume, soit :

$$\rho = \frac{2 \times M(\text{Cu}) + 4 \times M(\text{Al})}{N_A \times abc} = 4,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La phase  $\beta$  a une masse volumique de  $4,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Cette masse volumique est nettement supérieure à celle de l'aluminium ( $2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), ce qui n'est pas surprenant étant donné la masse molaire bien plus élevée du cuivre et la forte proportion de celui-ci dans cette phase. Cependant, comme on le voit sur la photo figure 1, la phase  $\beta$  représente une faible proportion de l'alliage 2024. Sa masse molaire élevée a donc peu de conséquences sur la masse volumique de l'alliage dans son ensemble.

## B - Analyse chimique de l'alliage

### B.1) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

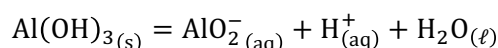
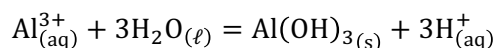
a) Réduire l'alliage en poudre permet d'augmenter considérablement sa surface de contact avec la solution aqueuse de soude concentrée, ce qui permet **d'accélérer** la réaction d'oxydation de l'alliage.

b) Dans  $\text{Al}_{(s)}$ , l'aluminium est au **nombre d'oxydation 0**, alors que dans les trois autres constituants,  $\text{AlO}_2^-_{(aq)}$ ,  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  il est au **nombre d'oxydation +III**.

On en déduit que le domaine D, correspondant aux valeurs les plus basses de potentiel à tout pH, est la zone d'existence de  $\text{Al}_{(s)}$ .

Les trois autres constituants sont situés dans les zones A, B et C, séparées par des frontières verticales, ce qui confirme qu'il s'agit des trois mêmes nombres d'oxydation de l'aluminium.

On peut alors écrire les réactions d'échange de  $\text{H}^+_{(aq)}$  suivantes :



... ce qui montre que  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  est un couple acido-basique dont  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  est l'acide et que  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}/\text{AlO}_2^-_{(aq)}$  est un couple acido-basique dont  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  est l'acide.

L'acide d'un couple étant plus stable aux bas pH et la base aux pH élevés, on en déduit que  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  est à gauche de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  dans le diagramme et  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  est à gauche de  $\text{AlO}_2^-_{(aq)}$ .

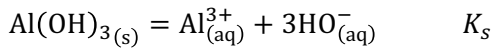
En conclusion :

domaine A :  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  ; domaine B :  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  ; domaine C :  $\text{AlO}_2^-_{(\text{aq})}$   
 domaine D :  $\text{Al}_{(\text{s})}$

c)  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  est un **corps condensé pur**. Il est présent uniquement dans le domaine B et absent partout ailleurs.

La frontière entre A et B est une frontière d'existence.

Le couple  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  est caractérisé dans les données de l'énoncé par le produit de solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , qui est la constante d'équilibre de la réaction :



Ainsi, lorsque l'équilibre est réalisé, donc **en présence de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  (donc dans tout le domaine B)**, on peut écrire :

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^{\circ 4}}$$

(où  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  exactement est la concentration standard unitaire)

Lorsqu'on est précisément à la **frontière entre A et B**, une trace de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  est présente, donc la relation précédente est applicable, et la concentration  $[\text{Al}^{3+}]$  est égale à  $c_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (concentration de l'espèce dissoute à la frontière indiquée dans l'énoncé).

On obtient donc :

$$K_s = \frac{c_{\text{tra}}[\text{HO}^-]_{\text{frA/B}}^3}{c^{\circ 4}}$$

L'autoprotolyse de l'eau étant à l'équilibre à chaque instant, on peut dire qu'on a toujours :

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{c^{\circ 2}} = K_e$$

Donc :

$$K_s = \frac{c_{\text{tra}}K_e^3 c^{\circ 2}}{[\text{H}^+]_{\text{frA/B}}^3}$$

Finalement, on trouve :

$$\frac{[\text{H}^+]_{\text{frA/B}}}{c^\circ} = K_e^3 \sqrt[3]{\frac{c_{\text{tra}}}{K_s c^\circ}}$$

On en déduit :

$$\text{pH}_{\text{frA/B}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s - \frac{1}{3}\log\frac{c_{\text{tra}}}{c^\circ} = 4,0$$

On retrouve bien cette valeur de pH sur le diagramme pour la frontière entre A et B.

d) Lorsque l'équilibre de la réaction  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{AlO}_2^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  est atteint, donc **en présence de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  (donc dans tout le domaine B)**, on peut écrire :

$$K^\circ = \frac{[\text{AlO}_2^-]}{[\text{HO}^-]}$$

Lorsqu'on est précisément à la **frontière entre B et C**, une trace de  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  est présente, donc la relation précédente est applicable, et la concentration  $[\text{AlO}_2^-]$  est égale à  $c_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (concentration de l'espèce dissoute à la frontière indiquée dans l'énoncé).

On obtient donc :

$$K^\circ = \frac{C_{tra}}{[\text{HO}^-]_{frB/C}}$$

L'autoprotolyse de l'eau étant à l'équilibre à chaque instant, on peut dire qu'on a toujours :

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{c^{\circ 2}} = K_e$$

Donc :

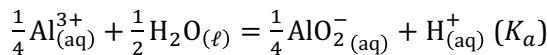
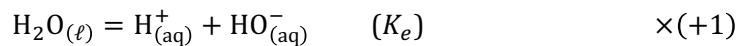
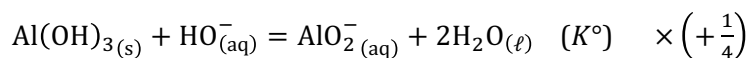
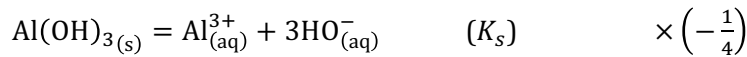
$$K^\circ = \frac{C_{tra}[\text{H}^+]_{frB/C}}{K_e c^{\circ 2}}$$

On lit sur le diagramme que la frontière entre B et C est située à  $\text{pH}_{frB/C} = 11,0$ , soit  $[\text{H}^+]_{frB/C} = 10^{-11,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On peut alors faire l'application numérique :

$$K^\circ = \frac{C_{tra}[\text{H}^+]_{frB/C}}{c^{\circ 2}} = 10$$

Par **définition**, la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}/\text{AlO}_2^-_{(aq)}$  est la constante d'équilibre de la dissociation de l'acide du couple libérant  $\text{H}^+$  avec un nombre stœchiométrique de +1, c'est-à-dire de la réaction  $\frac{1}{4}\text{Al}_{(aq)}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \frac{1}{4}\text{AlO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_{(aq)}^+$ .

Pour relier  $K_a$  aux constantes d'équilibre que l'on a déterminées aux questions précédentes, on va chercher à exprimer la réaction ci-dessus comme combinaison linéaire des réactions précédentes. Ainsi :

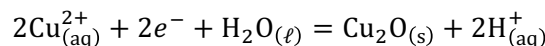


Ainsi, on trouve :

$$K_a = K_e \times \sqrt[4]{\frac{K^\circ}{K_s}}$$

$$\text{p}K_a = \text{p}K_e - \frac{1}{4}\text{p}K_s - \frac{1}{4}\log K^\circ = 5,7(5)$$

e) On écrit la demi-équation électronique du couple  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  :



D'après la loi de Nernst, applicable en situation d'équilibre donc **en présence de  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  (dans tout son domaine d'existence)**, le potentiel de solution s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

... où  $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ .

Lorsqu'on est précisément à la **frontière entre  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$** , une trace de  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  est présente, donc la relation précédente est applicable, et la concentration  $[\text{Cu}^{2+}]$  est égale à  $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (concentration de l'espèce dissoute à la frontière indiquée dans l'énoncé).

On obtient donc l'équation de la frontière :

$$E_{fr} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{C_{tra}^2}{[\text{H}^+]^2} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}} + e^{\circ} \log \left( \frac{C_{tra}}{c^{\circ}} \right) - e^{\circ} \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^{\circ}} \right)$$

En faisant apparaître le pH, on trouve :

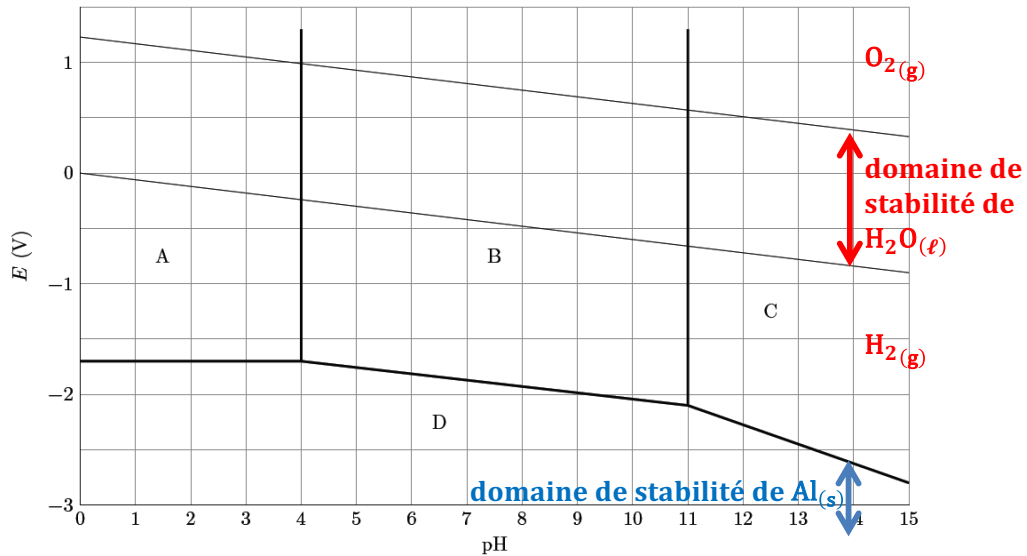
$$E_{fr} = Cte + e^{\circ} \cdot \text{pH}$$

La pente de la frontière entre  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$  est de  $+e^{\circ} = +0,06 \text{ V}$  par unité de pH.

f) Le domaine de stabilité de l'eau est compris entre sa frontière de réduction en dihydrogène et sa frontière d'oxydation en dioxygène, frontières représentées par les droites en traits fin sur les figures 1 et 2.

Comme la soude utilisée est à une concentration de plusieurs  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , il faut alors superposer le domaine de stabilité de l'eau et des métaux aluminium et cuivre à un **pH voisin de 14**.

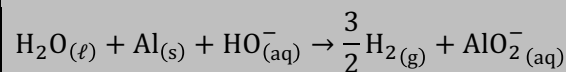
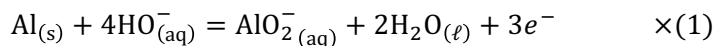
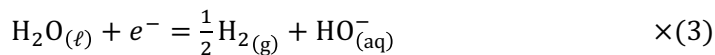
Cas de l'aluminium :



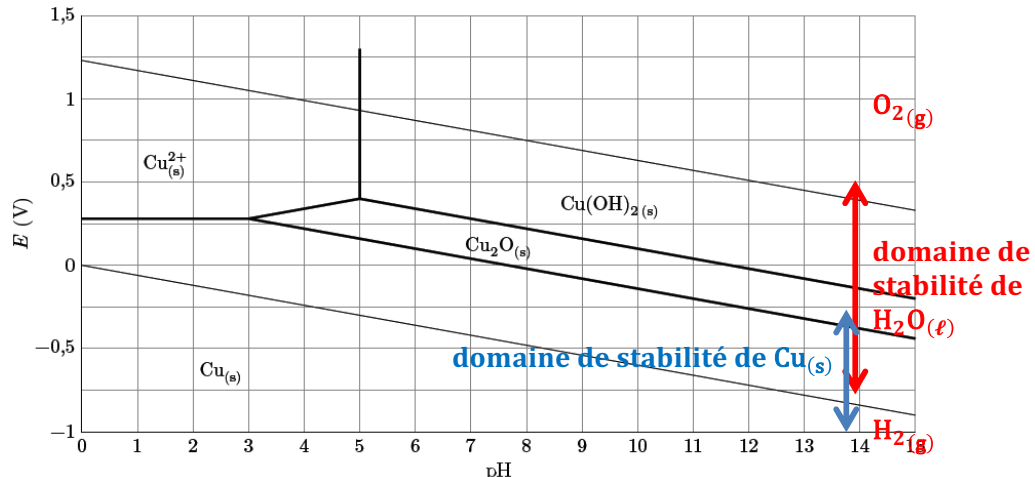
On voit que l'eau et l'aluminium ont des **domaines d'existence disjoints** : par conséquent, **l'eau basique doit oxyder l'aluminium** jusqu'à la disparition **totale** de celui-ci.

L'eau est réduite en gaz dihydrogène (comme décrit dans l'énoncé) et l'aluminium est oxydé en l'espèce du domaine C, c'est-à-dire  $\text{AlO}_2^-_{(\text{aq})}$  qui est l'espèce stable en présence d'eau à ce pH.

Pour trouver l'équation de la réaction, on écrit les demi-équations électroniques équilibrées avec  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  (car on cherche une équation de réaction en milieu basique), et on les combine linéairement afin d'éliminer les électrons :



## Cas du cuivre :



Ici, le cuivre et l'eau ont un **domaine de stabilité commun**. Ces deux espèces sont donc compatibles : **l'eau**, même fortement basique, **n'oxyde pas le cuivre**.

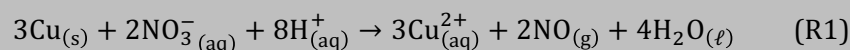
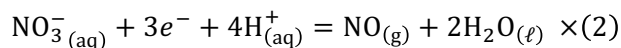
On remarque qu'en milieu neutre (pH voisin de 7), les conclusions thermodynamiques seraient les mêmes : oxydation totale de l'aluminium et inertie du cuivre. Cependant, le produit d'oxydation de l'aluminium serait  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  (espèce du domaine B). Ce **solide** se formerait en surface des grains de l'alliage et risquerait de former une couche de protection, qui bloquerait cinétiquement l'oxydation. De plus, on veut pour la suite du dosage que le solide restant ne soit constitué que du cuivre initialement présent dans l'alliage : il ne doit pas contenir de composés d'aluminium ! C'est pourquoi on préfère travailler en milieu basique : l'aluminium est alors oxydé en  $\text{AlO}_2^-$ , qui se retrouve totalement dans la phase aqueuse.

g) Le fait de porter à ébullition le mélange est un autre moyen d'accélérer la réaction d'oxydation de l'aluminium (en plus de réduire l'alliage en poudre et d'utiliser une forte concentration de  $\text{HO}^-$ ). On ne peut en effet passer à l'étape suivante (dosage du cuivre) que lorsque l'intégralité de l'aluminium a été retiré de l'alliage.

### B.2) Deuxième phase : Dissolution du cuivre

D'après les informations fournies, l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  (aq) est réduit en monoxyde d'azote  $\text{NO}(\text{g})$  (couple  $\text{NO}_3^-$  (aq)/ $\text{NO}(\text{g})$ ). Le cuivre subit donc une oxydation. D'après le diagramme de la figure 2, le produit stable d'oxydation du cuivre en milieu acide est l'ion  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ . Le couple du cuivre est donc  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ .

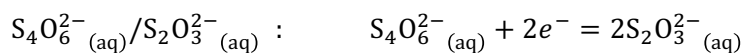
Pour trouver l'équation de la réaction, on écrit les demi-équations électroniques équilibrées avec  $\text{H}^+$  (aq) (car on cherche une équation de réaction en milieu acide), et on les combine linéairement afin d'éliminer les électrons :



Notons que cette réaction entraîne la **disparition totale du cuivre**, qui est un corps condensé pur en défaut.

### B.3) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

a) Les couples mis en jeu dans la réaction de titrage (R3) sont :



On exprime alors l'unicité du potentiel **pour un système à l'équilibre**, c'est-à-dire le fait que la loi de

Nernst donne la même valeur pour les deux couples :

$$E = E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})] c^\circ}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]^2} = E^\circ_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{I}_2(\text{aq})] c^\circ}{[\text{I}^-]^2}$$

On en déduit :

$$\frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})] [\text{I}^-]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]^2 [\text{I}_2(\text{aq})]} = E^\circ_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})} - E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})}$$

On reconnaît sous le logarithme le quotient réactionnel de (R3), égal à la constante d'équilibre  $K^\circ_3$  puisqu'on a considéré un système à l'équilibre :

$$\log K^\circ_3 = \frac{2}{e^\circ} \left( E^\circ_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})} - E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} \right)$$

D'où la valeur de la constante d'équilibre :

$$K^\circ_3 = 10^{\frac{2}{e^\circ} \left( E^\circ_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})} - E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} \right)} \approx 2 \cdot 10^{+18}$$

$K^\circ_3 \gg 1$  : cette réaction est donc très favorable thermodynamiquement. Comme, en outre, elle est très rapide et qu'on peut détecter la fin de réaction par la disparition de la coloration brune du diiode, elle convient parfaitement pour titrer le diiode.

b) Le titrage par la réaction (R3) permet de trouver la quantité de diiode  $n_{\text{I}_2}$  se trouvant dans la solution après la réaction (R2).

D'après la stœchiométrie de (R3), on trouve :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{C_1 V_1}{2}$$

Or d'après l'équation de la réaction (R2), cette quantité de diiode correspond exactement à la moitié de la quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  qu'il y avait à l'issue de la dissolution à l'acide nitrique (puisque l'iodure a été introduit en excès et que (R2) est quasi-totale).

Cette quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  est donc :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{\text{I}_2} = C_1 V_1$$

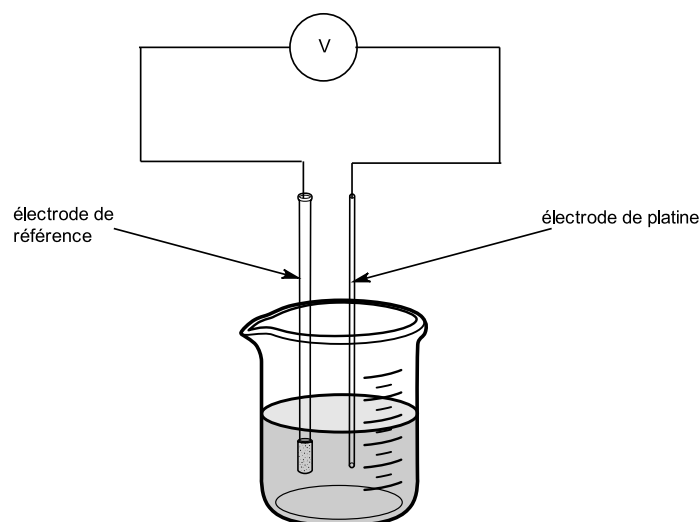
Enfin, d'après l'équation de la réaction d'oxydation du cuivre à l'acide nitrique (R1), cette quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  correspond exactement à la quantité de cuivre métallique initialement présent dans l'échantillon de minerai. En multipliant par la masse molaire  $M_{\text{Cu}}$  on en déduit la masse du métal cuivre qui était présent :

$$m_{\text{Cu}} = C_1 V_1 M_{\text{Cu}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Or l'échantillon de minerai que l'on a utilisé au départ possédait une masse  $m_0 = 1,0 \text{ g}$ .

$$\text{Le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage est donc : } w_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_0} = 0,04 = 4\%.$$

c) Tous les constituants des deux couples redox mis en jeu dans (R3) sont des solutés. Pour mesurer le potentiel  $E$  de la solution, on doit donc introduire un **fil de platine** dans le becher du titrage, ainsi qu'une **électrode de référence**, et mesurer la différence de potentiel entre ces deux électrodes au moyen d'un voltmètre :



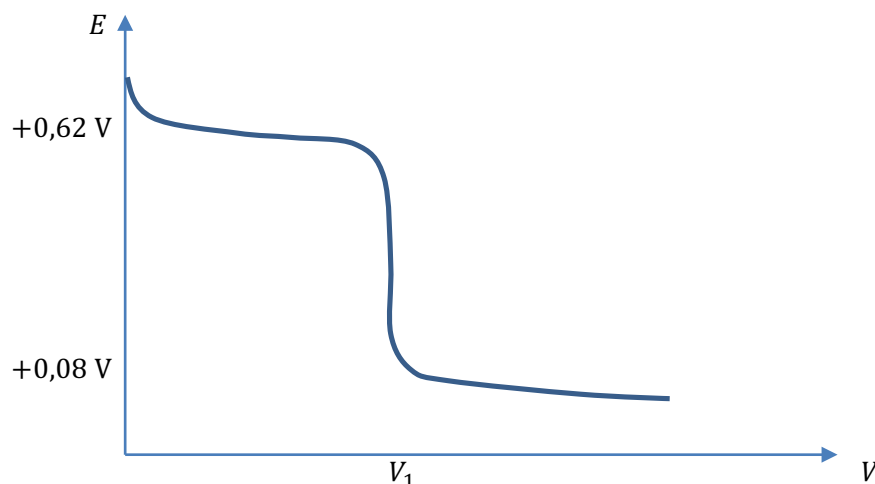
### Montage potentiométrique

Le voltmètre mesure alors la tension à vide de cette pile, soit  $E_{pile} = E - E_{ref}$ .

On en déduit le potentiel de solution par :  $E = E_{pile} + E_{ref}$ , la valeur de  $E_{ref}$  pour l'électrode de référence utilisée étant lue dans une table.

Allure de la courbe  $E = f(V)$  :

- avant l'équivalence ( $V < V_1$ ) :  **$I_2$  est progressivement converti en  $I^-$**  ; le potentiel décroît donc, mais très lentement car il reste **voisin de  $E^\circ_{I_2(aq)/I^-(aq)} = 0,62 V$**  tant que  $[I_2]$  et  $[I^-]$  sont du même ordre de grandeur (zone tampon redox  $I_2/I^-$ ) ;
- à l'équivalence, le diiode est brusquement épuisé et les ions thiosulfate commencent à s'accumuler : on observe donc un **saut de potentiel** ;
- après l'équivalence ( $V > V_1$ ) : **les ions  $S_2O_3^{2-}$  s'accumulent progressivement**, et se joignent aux ions  $S_4O_6^{2-}$  créés par la réaction (R3) avant l'équivalence : le potentiel décroît donc, mais très lentement car restant maintenant **voisin de  $E^\circ_{S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)} = 0,080 V$**  (zone tampon redox  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ).



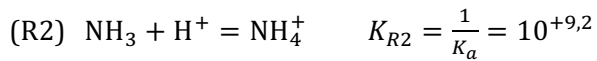
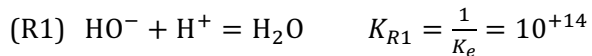
Pour déterminer la valeur de  $V_1$  le plus précisément possible, on relève le maximum de points  $(V_i, E_i)$  au voisinage du saut (en diminuant le volume de titrant versé entre deux points), puis on utilise un logiciel permettant de lisser la courbe et d'en estimer la **dérivée  $\frac{dE}{dV}$** . La meilleure valeur de  $V_1$  correspond à l'abscisse du minimum de cette dérivée.

d) Répéter plusieurs fois le dosage permet d'avoir une valeur **plus précise de  $V_1$**  (en faisant la **moyenne** des différentes valeurs obtenues) et d'estimer **l'incertitude** de la détermination par une évaluation de type A (étude statistique : évaluation de l'incertitude-type sur la moyenne et éventuellement de l'incertitude élargi donnant un intervalle de confiance).



## Partie II : Distillation d'un mélange eau-ammoniac : application au dosage de l'ammoniac dans le Destop

1) Le Destop est une solution contenant  $\text{HO}^-$  en très grande concentration et un peu d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . Si on en dosait directement un échantillon, il faudrait utiliser un acide fort comme réactif titrant, on aurait alors les réactions support de titrage suivantes :



Pour des raisons de sécurité, il faudrait diluer fortement l'échantillon avant le titrage, puis on serait confronté aux inconvénients suivants :

- comme il y a beaucoup plus de  $\text{HO}^-$  que de  $\text{NH}_3$ , il faudrait plusieurs descentes de burettes pour neutraliser tous les  $\text{HO}^-$  avant de titrer  $\text{NH}_3$  (ou bien, si on utilise une solution titrante plus concentrée pour éviter cela, il n'en faudrait que quelques gouttes pour neutraliser  $\text{NH}_3$ , d'où une précision insuffisante) ;

- $K_1$  et  $K_2$  ne sont pas très différentes. De plus, comme on doit diluer le Destop, le pH initial sera déjà très proche de la zone tampon de  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  : **les titrages de  $\text{HO}^-$  et  $\text{NH}_3$  seraient donc partiellement simultanés.**

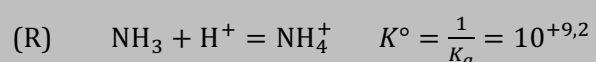
- on peut également évoquer un risque d'interférence avec le colorant, mais on n'a pas d'information pour étayer cette hypothèse.

Le mode opératoire proposé permet de **retirer tout l'ammoniac du Destop par distillation**, l'hydroxyde de sodium, non volatil, restant dans le ballon. **L'ammoniac est alors intégralement récupéré dans la solution de l'erlenmeyer**, voir question 3.

2) Le test à la phénolphthaléine des vapeurs émises après une heure de distillation sert à **vérifier que la distillation de  $\text{NH}_3$  est bien terminée**, autrement dit que tout l'ammoniac a bien été récupéré dans l'erlenmeyer.

En effet, si de l'ammoniac était encore présent dans le ballon, il s'en trouverait toujours dans les vapeurs de distillation. En se dissolvant dans la solution du barboteur, l'ammoniac rendrait lors celle-ci basique, selon :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ , ce qui aurait pour effet de faire rosir la phénolphthaléine.

3) Lorsque l'ammoniac gazeux barbote dans la solution d'acide chlorhydrique de l'erlenmeyer, il s'y dissout et y est **quasi-intégralement transformé en ion ammonium** selon la réaction :



La quantité totale d'ammoniac initialement présent dans l'échantillon de Destop et récupéré par la distillation est :  $C_1V_1$

La quantité initiale d'ion  $\text{H}^+$  dans l'erlenmeyer est :  $C_2V_2$  (en excès par rapport à l'ammoniac pour pouvoir convertir intégralement celui-ci en ammonium).

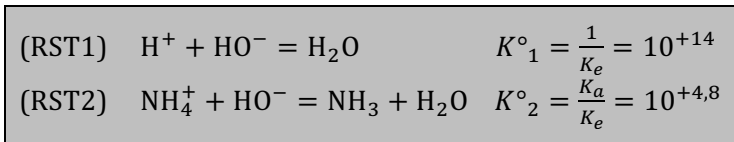
On fait donc un bilan de matière de la réaction (R) pour savoir ce que contient la solution (S) à la fin du barbotage :

	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}^+$	=	$\text{NH}_4^+$
Quantités apportés	$C_1V_1$		$C_2V_2$		0
Quantités après réaction	0 (traces)		$C_2V_2 - C_1V_1$		$C_1V_1$

La solution (S) obtenue après barbotage de l'ammoniac contient :

- des ions  $\text{H}^+$  en quantité  $C_2V_2 - C_1V_1$  ;
- des ions  $\text{NH}_4^+$  en quantité  $C_1V_1$ .

4) Les ions hydroxyde vont réagir avec les deux acides présents selon :



**Les deux titrages se déroulent successivement.** En effet, les constantes d'équilibre sont très différentes (près de 10 ordres de grandeur d'écart). De plus, le pH initial est nettement inférieur à 7 et le reste tant qu'il reste des ions  $H^+$  à titrer. Il est donc impossible de commencer à transformer significativement  $NH_3$  en  $NH_4^+$  tant que (RST1) n'est pas terminée.

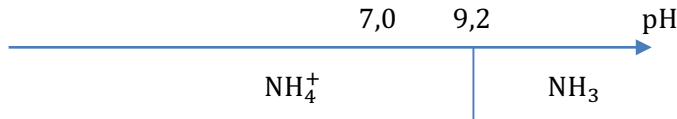


diagramme de prédominance montrant que  $NH_3$  ne peut significativement se former tant que  $pH < 7,0$ , c'est-à-dire tant que (RST1) est encore en cours.

Le document 2 montre deux sauts de pH et deux ruptures de pente en conductimétrie, ce qui confirme qu'on observe les deux réactions de titrage successivement.

5) Le deuxième saut de pH se présente sous forme d'une vague peu marquée, due au fait que (RST2) n'a pas une constante d'équilibre assez grande (manque de totalité de RST2 au voisinage de l'équivalence). Une détermination de  $V_{eq2}$  à partir de ce saut serait trop imprécise.

**Le suivi conductimétrique permet de localiser beaucoup plus précisément  $V_{eq2}$** , en extrapolant les portions affines de  $\gamma = f(V)$  avant et après  $V_{eq2}$ .

6) On souhaite avoir une descente de burette de  $V_{eq2} = 20$  mL à la fin de (RST2).

Or, à ce moment-là, les deux titrages sont terminés : on a donc apporté autant d'ions  $HO^-$  qu'il y avait d'ions  $H^+$  et d'ions  $NH_4^+$ , soit une quantité totale de  $(C_2V_2 - C_1V_1) + (C_1V_1) = C_2V_2$ .

On en déduit la relation :

$$C_3V_{eq2} = C_2V_2$$

... dont on déduit la concentration de la solution de soude à choisir pour ce titrage :

$C_3 = \frac{C_2V_2}{V_{eq2}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
---

7) Relation d'équivalence pour RST1 :

$$C_2V_2 - C_1V_1 = C_3V_{eq1}$$

Si on utilise la valeur de  $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  indiquée sur la bouteille de Destop pour estimer la valeur de  $V_{eq1}$ , on trouve :

$V_{eq1} = \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{C_3} \approx 6 \text{ mL}$
--

Si maintenant on suppose que  $C_1$  n'est pas connue précisément et qu'on cherche à la déterminer (ce qui est l'objectif du titrage), alors il faut relier la quantité  $C_1V_1$  à la quantité d'ions  $HO^-$  nécessaire **pour la réaction (RST2) uniquement**, ce qui donne la relation d'équivalence :

$$C_1V_1 = C_3(V_{eq2} - V_{eq1})$$

En conclusion, la concentration  $C_1$  se déduit des deux volumes équivalents  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$  relevés lors du titrage par :

$C_1 = \frac{C_3(V_{eq2} - V_{eq1})}{V_1}$
--