



**Année scolaire
2016/2017**

Classe de PCSI 7
option PC

Devoir surveillé de chimie n°8

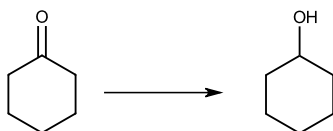
Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

PARTIE I : Quelques questions de cours

- 1) Proposer un réactif et un solvant pour réaliser la transformation suivante et proposer un mécanisme réactionnel :



- 2) Comment nomme-t-on le réactif usuel permettant de réaliser la coupure oxydante des alcènes ? Rappeler de quoi est composé ce réactif. Quel produit obtient-on lorsqu'on soumet le 1-méthylcyclohexène à ce réactif ?
- 3) Donner la configuration électronique d'un atome d'oxygène. Quelles sont ses orbitales atomiques de valence ? Donner la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.
- 4) Localiser le cérium ($Z = 58$) dans la classification périodique des éléments. Quel nombre d'oxydation maximal peut-on attendre pour cet élément ?
- 5) Quelle est la condition pour qu'un noyau soit actif en RMN ? pour qu'une liaison soit active en spectroscopie infrarouge ?
- 6) Quelle est la particularité du temps de demi-réaction pour une réaction de décomposition d'ordre 1 ? Établir la loi de vitesse intégrée d'une réaction de décomposition $A \rightarrow$ produits d'ordre 1, et en déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction de la constante cinétique k .

PARTIE II : Analyse chimique de l'alliage 2024

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés. Ce problème s'intéresse à l'analyse de l'alliage « 2024 » aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

A) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m_0 = 1,0$ g est introduite dans un ballon de 250 mL. 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) à environ $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont versés sur

l'alliage. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un bécher de 200 mL.

a) Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur chaque frontière (figures 1 et 2). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

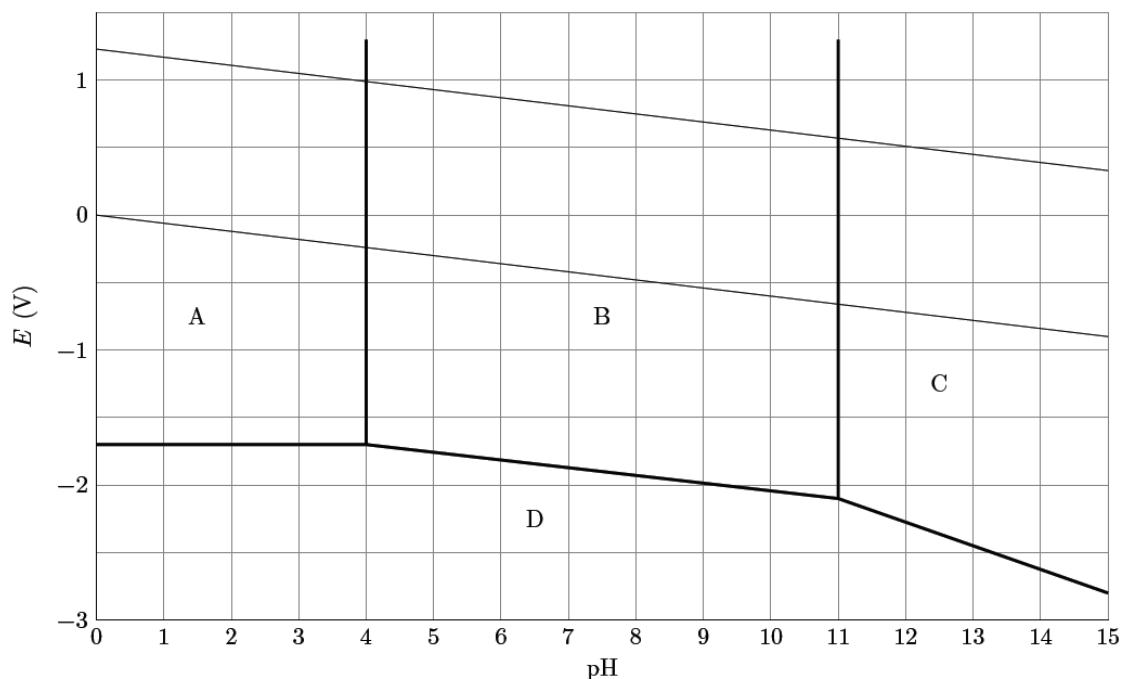


Figure 1 : Diagramme E-pH superposés de l'aluminium et de l'eau.

b) Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : $\text{Al}_{(s)}$, $\text{AlO}_2^-_{(aq)}$, $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3_{(s)}$.

c) La frontière entre A et B est-elle une frontière de prédominance ou d'existence ? Retrouver par le calcul le pH de cette frontière, en utilisant les données nécessaires dans l'annexe.

d) En utilisant une frontière bien choisie du diagramme, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction de redissolution : $\text{Al}(\text{OH})_3_{(s)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{AlO}_2^-_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$. En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple $\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{AlO}_2^-_{(aq)}$.

e) Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.

f) Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu au cours de cette phase.

Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?

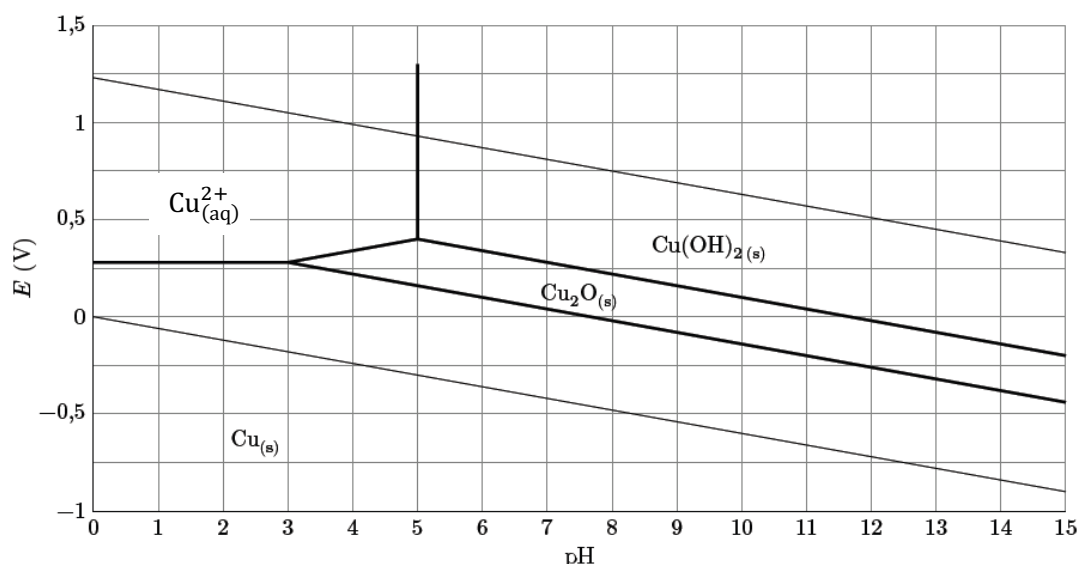


Figure 2 : Diagramme E-pH superposés du cuivre et de l'eau.

g) Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

B) Deuxième phase : Dissolution du cuivre

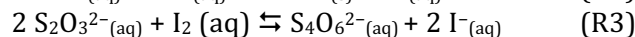
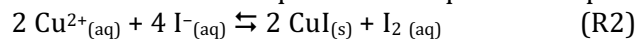
Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissous au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre Cu(s) en présence d'acide nitrique.

C) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+, I^-), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2 . Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) à $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_1 = 12,5 \text{ mL}$.

Les équations des réactions quasi-totales qui ont lieu pendant cette phase sont :



a) Calculer la constante d'équilibre de la réaction (R3) (expression à établir).

b) Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.

c) On propose de suivre ce titrage par potentiométrie. Décrire le montage électrique à réaliser. Donner l'allure de la courbe $E = f(V)$ attendue, et expliquer comment on détermine le volume équivalent V_1 .

d) Serait-il utile de répéter plusieurs fois ce dosage ? Si oui, pourquoi ?

Annexe : Valeurs numériques

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128

Densité de l'alumine Al_2O_3 : $d = 4$.

Constantes

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

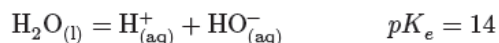
Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al ³⁺ /Al	H ⁺ /H ₂ (g)	Fe ²⁺ /Fe	Cu ²⁺ /Cu	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	I ₂ /I ⁻	NO ₃ ⁻ /NO(g)	O ₂ (g)/H ₂ O
E° (V)	-1,66	0,00	-0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium(III) Al(OH)₃



Produit ionique de l'eau



PARTIE III : Distillation d'un mélange eau-ammoniac : application au dosage de l'ammoniac dans le Destop

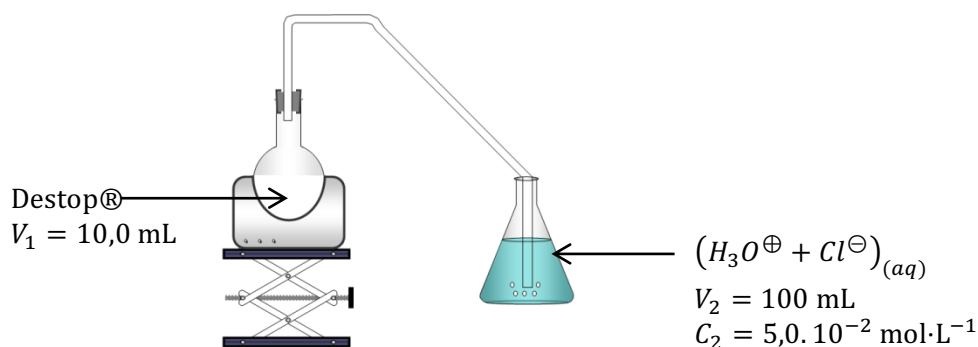
DONNÉES À 25°C :

- $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$
- Phénolphtaléine :
teinte acide (pH < 10) : incolore
teinte basique (pH > 10) : rose

Le Destop[®] est utilisé afin de déboucher les canalisations. Il est constitué d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium (à 20 % en masse) à laquelle on ajoute un colorant et de l'ammoniac, dont l'odeur désagréable permet de ne pas le confondre avec de l'eau. On souhaite vérifier la concentration C_1 en ammoniac indiquée par le fabricant : $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

DOCUMENT 1 – MODE OPÉRATOIRE

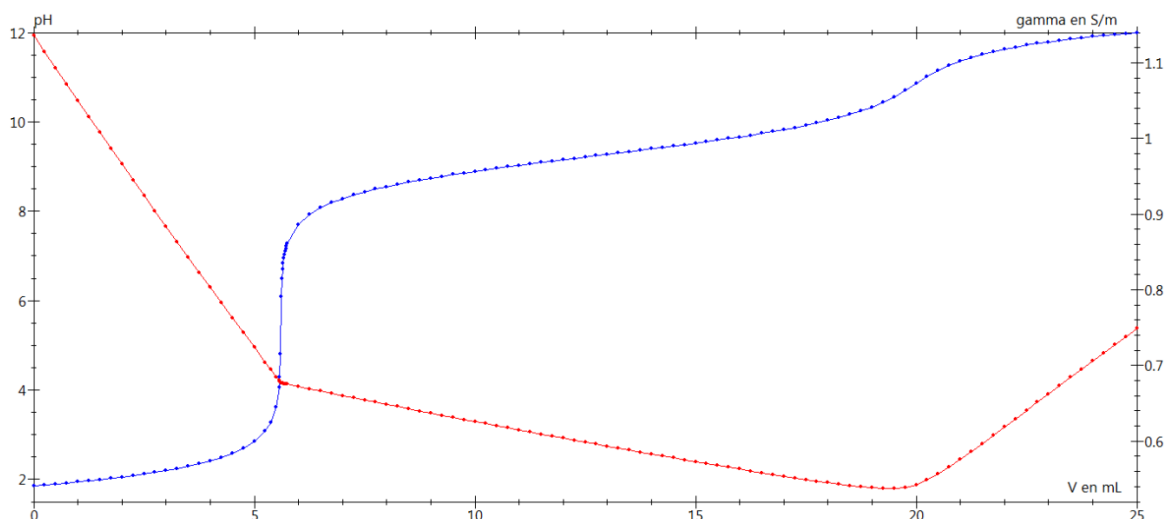
Distiller sous hotte un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de Destop[®] à l'aide du montage ci-après ; le gaz formé – constitué d'eau et d'ammoniac – barbote et se dissout totalement dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique, de concentration égale à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note (S) la solution obtenue après barbotage.



Au bout d'une heure, remplacer l'erlenmeyer collecteur par un barboteur rempli d'eau distillée contenant de la phénolphtaléine. La solution dans le barboteur reste incolore.

Doser simultanément par pH-métrie et par conductimétrie la totalité de la solution (S) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_3 . Repérer les deux équivalences $V_{\text{éq}1}$ et $V_{\text{éq}2}$.

DOCUMENT 2 – SIMULATION D'UNE COURBE DE DOSAGE



Simulation des courbes de dosages pH-métrique et conductimétrique (la conductivité est notée γ) d'une solution aqueuse contenant un mélange de chlorure d'ammonium $(NH_4^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$ et d'acide chlorhydrique $(H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na^{\oplus} + HO^{\ominus})_{(aq)}$.

Montrer en quoi le protocole expérimental permet de doser l'ammoniac dans le Destop[®]. Pour cela :

- 1 Expliquer qualitativement la nécessité de distiller l'ammoniac au lieu de le doser directement.
- 2 Indiquer l'intérêt de placer un barboteur contenant de la phénolphtaléine à la fin de la distillation.
- 3 Indiquer les espèces acido-basiques présentes dans la solution (S) avant le titrage, et exprimer leurs quantités de matière respectives en fonction de C_1 , V_1 , C_2 , V_2 .
- 4 Proposer des équations pour les réactions support de titrage par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. S'agit-il de titrages successifs ou simultanés ?
- 5 Justifier le choix de ne pas se contenter d'un dosage pH-métrique.
- 6 Choisir la concentration C_3 pour avoir une valeur du volume $V_{\text{éq}2}$ à la seconde équivalence proche de 20 mL.
- 7 Établir les relations exploitant les équivalences permettant de vérifier la concentration d'ammoniac dans le Destop[®]. En déduire l'ordre de grandeur attendu pour le volume $V_{\text{éq}1}$ à la première équivalence.