

DM n°17

Pour le vendredi 21/03/2025

1 Analyse chimique d'un alliage (Centrale MP)

Données générales :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ On prendra : $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $T(\text{K}) = T(^\circ\text{C}) + 273,15$

Grandeurs de référence :

Pression standard : $P^0 = 1 \text{ bar} = 1,0.10^5 \text{ Pa}$ Concentration standard : $C^0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ Potentiels standard à 25°C

$$E^0(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^0(\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

	Cu^{2+}/Cu	Al^{3+}/Al	NO_3^-/NO	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/I^-
E^0 (en V)	0,34	- 1,66	0,96	0,080	0,62

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$ Masses molaires : $M_{Ag} = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

L'alliage 2024 contient essentiellement de l'aluminium $\text{Al}_{(s)}$ et du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ à hauteur d'environ 4%. La composition chimique de cet alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

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

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m = 1,0 \text{ g}$ est introduite dans un ballon de 250 mL.

100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$, $\text{Cl}_{(aq)}^-$) à environ 8 mol.L^{-1} sont versés sur l'alliage. On observe un fort dégagement de di-hydrogène gazeux. Quand ce dégagement gazeux 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.

- Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?
- Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?
- Écrire la réaction (R1) qui se produit. Est-elle totale ?

2) Deuxième phase : dissolution du cuivre

Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{NO}_3^-_{(aq)}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$ est observé.

Écrire l'équation (R2) de la réaction de dissolution du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ en présence d'acide nitrique.

3) Troisième phase : dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium ($K_{(aq)}^+$, $I_{(aq)}^-$), 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 ($2 Na_{(aq)}^+$, $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) à $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V = 12,5 \text{ mL}$.

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



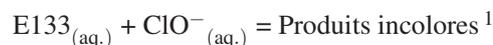
- Justifier par un calcul précis le caractère total de la réaction (R4).
- Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.
- Serait-il utile de répéter une nouvelle fois ce dosage? Si oui, pourquoi?

2 Chimie CCINP MP

Troisième partie : suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d'hypochlorite de sodium

L'eau de Javel est une solution à base d'ions hypochlorite capable de décomposer de nombreuses substances organiques comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

La cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite d'équation :



est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse de la réaction v peut se mettre sous la forme :

$$v = k \times [\text{E133}]^\alpha \times [\text{ClO}^-]^\beta$$

où α est l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133), β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite ClO^- et k la constante de vitesse de la réaction. Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène, réaction quantitative et volume constant.

Document n° 3 - Spectre d'absorption du bleu brillant

La figure 8 trace l'absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ .

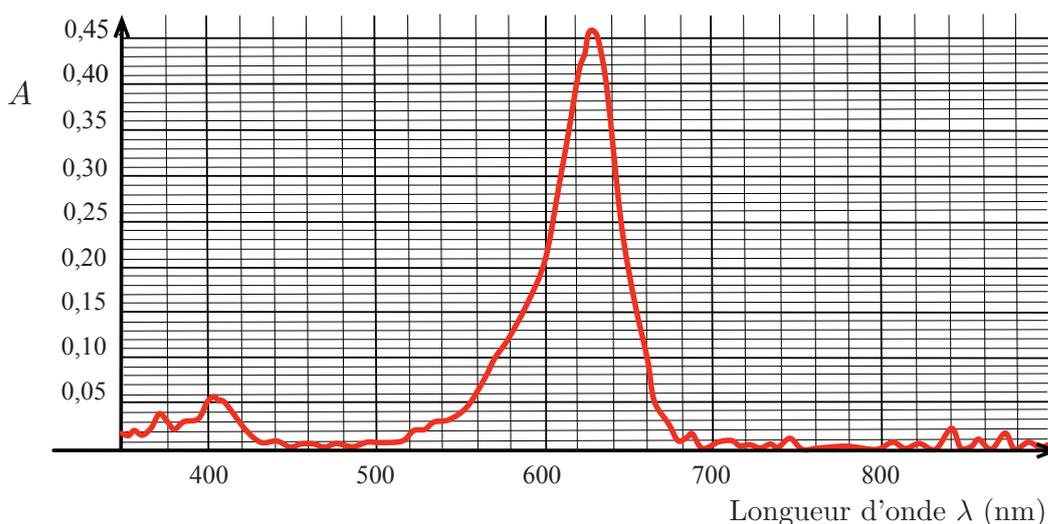


FIGURE 8 – Absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en nm.

Document n° 4 - Préparation de la gamme de la solution étalon de bleu brillant

Une gamme étalon est réalisée : à partir d'une solution mère de bleu brillant commercial de concentration molaire volumique connue $c_0 = 4,72 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, des solutions filles sont préparées en utilisant une verrerie adaptée. On obtient alors une série de solutions de bleu brillant de concentrations c connues. L'absorbance A de chaque solution est mesurée dans une cuve en plastique de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde λ adaptée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4 page 14.

1. Les produits ne sont pas bien caractérisés d'après la littérature.

A	0	0,234	0,347	0,456	0,582
c (10^{-6} mol.L $^{-1}$)	0	1,89	2,83	3,78	4,72

TABLEAU 4 – Absorbances et concentrations des solutions.

Document n° 5 - Absorbance d'une solution

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit qu'elle absorbe ces radiations.

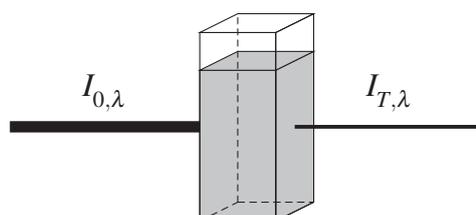


FIGURE 9 – Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité $I_{0,\lambda}$. Un faisceau transmis $I_{T,\lambda}$ en émerge. La longueur de la cuve ℓ traversée est de 1 cm.

II.5. Suivi spectrophotométrique de la réaction

Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité incidente $I_{0,\lambda}$ traverse une longueur ℓ de solution limpide (phénomène de diffusion négligeable) placée dans une cuve (figure 9). Une partie de la radiation est absorbée par la solution, l'autre est transmise et son intensité est notée $I_{T,\lambda}$.

II.5.a. Définir l'absorbance A d'une solution.

II.5.b. Quelle longueur d'onde de travail λ faut-il choisir pour réaliser les mesures d'absorbance lors de la réalisation de la gamme de solutions étalons ? Quel lien existe-t-il entre cette longueur d'onde et la couleur d'une solution de bleu brillant ?

II.5.c. Détailler le protocole expérimental à mettre en place pour préparer, à partir de la solution mère de bleu brillant, un volume $V = 25,0$ mL d'une solution de bleu brillant de concentration molaire volumique $c = 1,89 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$.

II.5.d. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant les différents termes et leurs unités respectives. Cette loi est-elle vérifiée ?

II.5.e. Avant de réaliser des mesures d'absorbance, il est nécessaire de réaliser le blanc. Expliquer la nécessité d'une telle opération.

II.5.f. En quoi la spectrophotométrie est une technique de choix pour le suivi de cette réaction ?

II.6. Étude cinétique

Protocole expérimental - À l'instant $t = 0$ min, on place dans un bécher de 50 mL un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique $c_1 = 4,54 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{ClO}^-_{(\text{aq.})} + \text{Na}^+_{(\text{aq.})}$) de concentration molaire volumique $c_2 = 1,33 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

II.6.a. Montrer que les conditions initiales utilisées vont permettre de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133). Dans quelle situation cinétique se trouve-t-on ?

II.6.b. Montrer alors que la vitesse de réaction v peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera k_{app} la constante apparente de vitesse.

II.7. Étude expérimentale

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,582	0,275	0,138	0,069	0,034	0,009

TABLEAU 5 – Absorbance A mesurée à divers instants t .

II.7.a. Montrer que si la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133), l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

où A et A_0 représentent respectivement les valeurs de l'absorbance à l'instant t et à l'instant initial $t = 0$ min. k_{app} est la constante apparente de vitesse de la réaction.

II.7.b. Déterminer la valeur de k_{app} à 298 K.

II.8. Afin de déterminer l'ordre partiel β , supposé non nul, par rapport aux ions hypochlorite ClO^- , on réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{ClO}^-_{(\text{aq.})} + \text{Na}^+_{(\text{aq.})}$) de concentration molaire volumique $c_3 = 6,65 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

t (min)	2,5	5	7,5	10	12,5	15
A	0,389	0,275	0,195	0,138	0,097	0,069

TABLEAU 6 – Absorbance A à différents instants t .

II.8.a. Montrer alors que ces nouvelles conditions initiales s'avèrent suffisantes pour déterminer la valeur de l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite.

II.8.b. En déduire la valeur de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite.

Fin de l'énoncé