

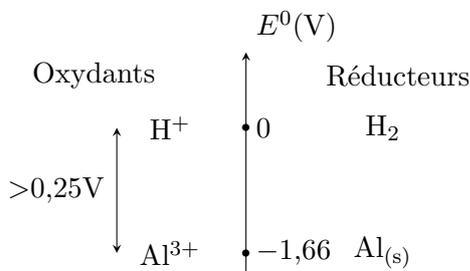
Corrigé du DM n°17

1 Analyse chimique d'un alliage. Centrale MP 2015

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

- a) Cela favorise la réaction car cela permet aux réactifs solides $\text{Al}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ d'entrer plus facilement en contact avec $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$.
- b) Quand la quantité de réactif décroît, la vitesse de réaction aussi. Chauffer permet d'augmenter la constante de vitesse $k(T)$, ce qui accélère de nouveau la réaction.
- c) On peut concevoir la réaction entre $\text{Al}_{(s)}$ et $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ et celle entre $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$.

Clairement $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) > 0,25 \text{ V}$ donc c'est la réaction entre Cu^{2+} et H_2 qui est totale et pas l'inverse! Cu ne réagit donc pas avec $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$. En revanche :

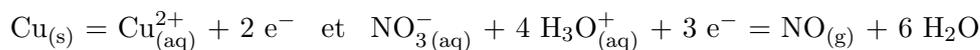


On a donc : $2 \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_{(s)} = \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{e}^-$, ce qui donne après élimination du transfert électronique :

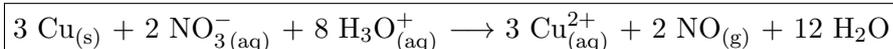


2) Deuxième phase : dissolution du cuivre

Il s'agit de la réaction entre les couples Cu^{2+}/Cu et NO_3^-/NO :



d'où :



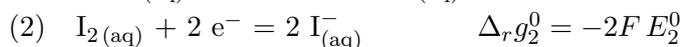
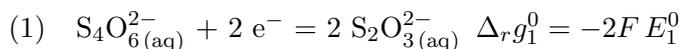
Cette réaction est **totale** puisque $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,62 > 0,25 \text{ V}$. Ainsi le cuivre solide sera totalement dissout.

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

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



a) Manifestement l'énoncé demande un calcul de constante d'équilibre. On écrit :



On remarque que (R4) = (2) - (1), ce qui entraîne :

$$\Delta_R G^0(\text{R4}) = \Delta_r g_2^0 - \Delta_r g_1^0 = 2F (E_1^0 - E_2^0) = -RT \ln K^0$$

d'où :

$$K^0 = \exp\left(\frac{2F(E_2^0 - E_1^0)}{RT}\right) = 1,8 \cdot 10^{18}$$

Cette réaction est donc bien totale.

b) (R3) entraîne la disparition de Cu^{2+} . La quantité de matière de $\text{I}_2(\text{aq})$ est dosée par (R4). Soit n le nombre de moles de $\text{I}_2(\text{aq})$ produites par (R3). On a :

$$n = \frac{CV}{2} \implies n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n = CV = n_{\text{Cu}}$$

On en déduit la masse de Cu dans l'alliage : $m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} n_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \times CV = 39,7$ mg sur une masse totale initiale de $m = 1,0$ g d'alliage. Le pourcentage massique du cuivre est donc :

$$x_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m} = 3,97\%$$

ce qui est conforme à ce que propose l'énoncé.

c) C'est inutile si le dosage a été réalisé avec soin et à la goutte près.

2 Chimie CCINP MP2016, extrait

II.5.a. $A = \log\left(\frac{I_{0\lambda}}{I_{T,\lambda}}\right) > 0$

II.5.b. On choisit $\lambda = 630$ nm (orange) qui correspond au maximum d'absorption. La couleur de la solution est alors la couleur complémentaire de cette longueur d'onde : bleu (d'où le nom bleu brillant ...)

II.5.c. Il faut prélever un volume V de solution mère, l'introduire dans une fiole jaugée de 25 mL et compléter à 25 mL avec de l'eau distillée. Ce volume V est donné par :

$$c = \frac{c_0 V}{25 \cdot 10^{-3}} \quad \text{d'où} \quad V = 25 \cdot 10^{-3} \times \frac{c}{c_0} = 10 \text{ mL}$$

Une pipette jaugée 10 mL convient très bien pour faire ce prélèvement.

II.5.d. $A = \varepsilon(\lambda)\ell[E133]$.

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

ℓ : longueur de la cuve en m

$[E133]$: concentration molaire de l'espèce qui absorbe la lumière en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Cette loi est vérifiée d'après le tableau 4. puisque A est proportionnelle à c .

II.5.e. En toute rigueur il peut y avoir plusieurs espèces absorbantes dans la solution, ce qui fait que la loi de Beer - Lambert s'écrit :

$$A = \varepsilon(\lambda)\ell[E133] + \underbrace{\sum_i \varepsilon_i(\lambda)\ell[C_i]}_{\text{noté } A_0} = \varepsilon(\lambda)\ell[E133] + A_0$$

où la somme porte sur toutes les espèces absorbantes autres de E133. On fait le blanc en utilisant une solution ne contenant pas E133 ce qui permet d'acquiesionner A_0 : le spectrophotomètre donne ensuite $A - A_0$.

II.5.f. En mesurant A en fonction du temps on accède directement à $[E133]$ en fonction du temps ce qui permet de faire un suivi cinétique.

II.6.a. $c_2 \gg c_1$: il s'agit d'une dégénérescence de l'ordre par rapport à ClO^- .

II.6.b. On a alors $[\text{ClO}^-](t) \approx [\text{ClO}^-](0)$ et donc :

$$v = k[E133]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta(0) = k_{\text{app}} [E133]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [\text{ClO}^-]^\beta(0)$$

qui est la *constante de vitesse apparente*.

II.7.a. Par hypothèse l'ordre $\alpha = 1$:

$$\frac{d[E133]}{dt} = -k_{\text{app}} [E133] \quad \text{d'où} \quad [E133](t) = [E133]_0 e^{-k_{\text{app}} t}$$

De plus :

$$\boxed{\frac{[E133](t)}{[E133]_0} = \frac{A(t)}{A_0} \implies \ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -k_{\text{app}} t}$$

II.7.b. On fait une régression linéaire avec le tableau 5 et on confirme que $\alpha = 1$. De plus on obtient $k_{\text{app}} = 0,29 \text{ min}^{-1}$.

II.8.a. On a encore $[\text{ClO}^-]_0 \gg [E133]_0$ d'où une dégénérescence de l'ordre. On constante une vitesse deux fois plus faible avec une concentration en ClO^- deux fois plus faible aussi. On a donc : $\beta = 1$.

II.8.b. On a :

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{ClO}^-]_0}$$

et on utilise l'expérience 1 ou 2. Par exemple avec l'expérience 1 : $k_{\text{app}} = 0,29 \text{ min}^{-1}$ et on obtient :

$$[\text{ClO}^-]_0 = 1,33 \cdot 10^{-2} \times \frac{1}{26} = 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{dilution})$$

d'où :

$$\boxed{k = \frac{0,29}{5,12 \cdot 10^{-4}} = 5,66 \cdot 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$