

Exercice 1 :

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

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m = 1,0$ 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 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.

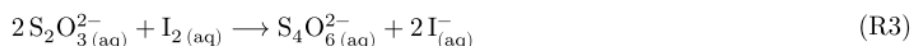
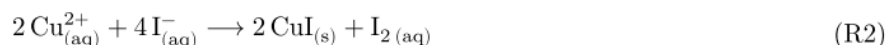
- 1-** Grâce aux diagrammes E / pH fournis dans les données, en déduire la nature du dégagement gazeux, celle des particules solides restées sur le filtre, ainsi que la composition du filtrat. Préciser la réaction bilan de la transformation qui s'est produite

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 ($\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

- 2-** Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre $\text{Cu}_{(\text{s})}$ en présence d'acide nitrique. Calculer sa constante.

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^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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 :



- 3-** Justifier, par un calcul, le caractère total de la réaction (R3).

- 4-** Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.

Données :

Potentieux standard d'oxydoréduction

Couple	Al^{3+}/Al	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/I^-	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
E° (V)	-1,66	0,00	-0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

$$\text{pKs}(\text{CuI}) = 11,7$$

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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 2 et 3). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

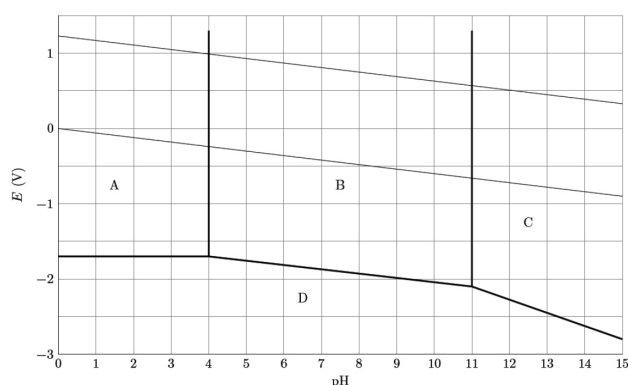


Diagramme E/pH de l'aluminium
(espèces : $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{AlO}_2^{-}_{(\text{aq})}$, $\text{Al}_{(\text{s})}$, $\text{Al}(\text{OH})_{(\text{s})}$)

Figure 2

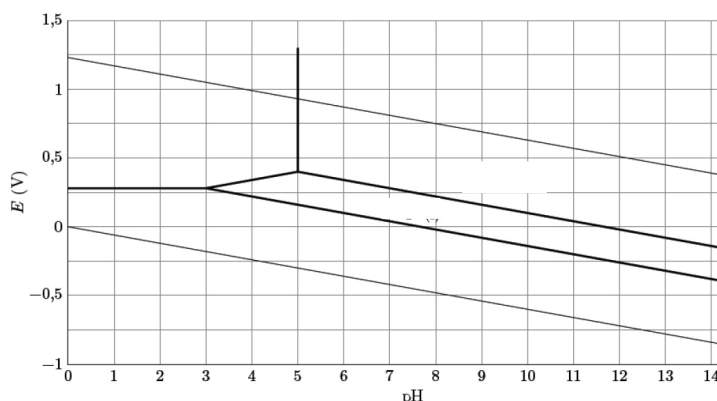
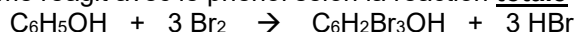


Diagramme E / pH du cuivre
(espèces : Cu^{2+} , $\text{Cu}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$)

Figure 3

Exercice 2

Donnée : Le dibrome réagit avec le phénol selon la réaction **totale** suivante :



Protocole de dosage d'effluents contenant du phénol :

Ce protocole est adapté à des solutions de phénol à doser de concentration massiques de l'ordre de 1 g .l⁻¹ .

Réactifs :

Solution de KBrO₃ (bromate de potassium) de l'ordre de 0,02 mol.l⁻¹

Solution de KBr de l'ordre de 1 mol.l⁻¹

Solution de KI de l'ordre de 0,5 mol.l⁻¹

Solution d'acide sulfurique de l'ordre de 2 mol.l⁻¹

Solution de thiosulfate de sodium EXACTEMENT de c₀ = 0,1 mol.l⁻¹

Empois d'amidon

Avec ces solutions on réalise les deux essais suivants :

1^{er}essai : Introduire dans un erlen :

V₀ = 20 ml d'eau distillée

20 ml de la solution de bromate de potassium mesurés à la pipette

20 ml de la solution de KBr mesurés à l'éprouvette graduée

10 ml d'acide sulfurique mesurés à l'éprouvette graduée.

L'erlen est bouché et on attend 10 mn. Après ce temps , introduire 10 ml de la solution de KI (éprouvette graduée). Enfin, on dose par du thiosulfate de sodium avec addition de thiodène à l'approche de l'équivalence. (V₁ volume versé au virage net du bleu-violet à l'incolore).

2^{er}essai : Remplacer les V₀ = 20 ml d'eau distillée par 20 ml (pipette) d'effluent à doser. Même protocole (V₂ versé au virage).

- 5- Recenser les réactions ayant lieu tout au long du protocole (les équilibrer en tenant compte du pH courant du milieu).
- 6- Quelles espèces, dans quelles étapes réactionnelles, doivent être en excès, pour que le protocole soit valide ? On admettra que ces conditions sont réalisées. Comment pouvait-on le vérifier expérimentalement ?
- 7- En déduire la concentration C de la solution de phénol (effluent) en fonction de C₀ , V₀ , V₁ et V₂ .
- 8- Différents essais ont donné V₁ = 24,8 ml et V₂ = 13,1 ml. En déduire la concentration molaire et massique (en g.l⁻¹) du phénol dans la solution à doser initiale.

