CHIMIE PCSI

Devoir Surveillé n° 6 – option PC

Durée du devoir : 2 heures

Problème 1 : Titrage d'une solution d'acide oxalique
Centrale PC 2010 et ENS-Mines Ponts BCPST 2015

L'acide oxalique a pour formule brute $H_2C_2O_4$. C'est un diacide carboxylique.
Le permanganate de potassium libère en solution des ions potassium K^+ et des ions permanganate MnO_4^-.

La réaction entre l'acide oxalique et les ions permanganate fait l'objet d'études depuis plus de 150 ans. Cette transformation présente des caractéristiques cinétiques qui sont très étonnantes.

La réaction étudiée depuis si longtemps, et grand classique des titrages de manganimétrie

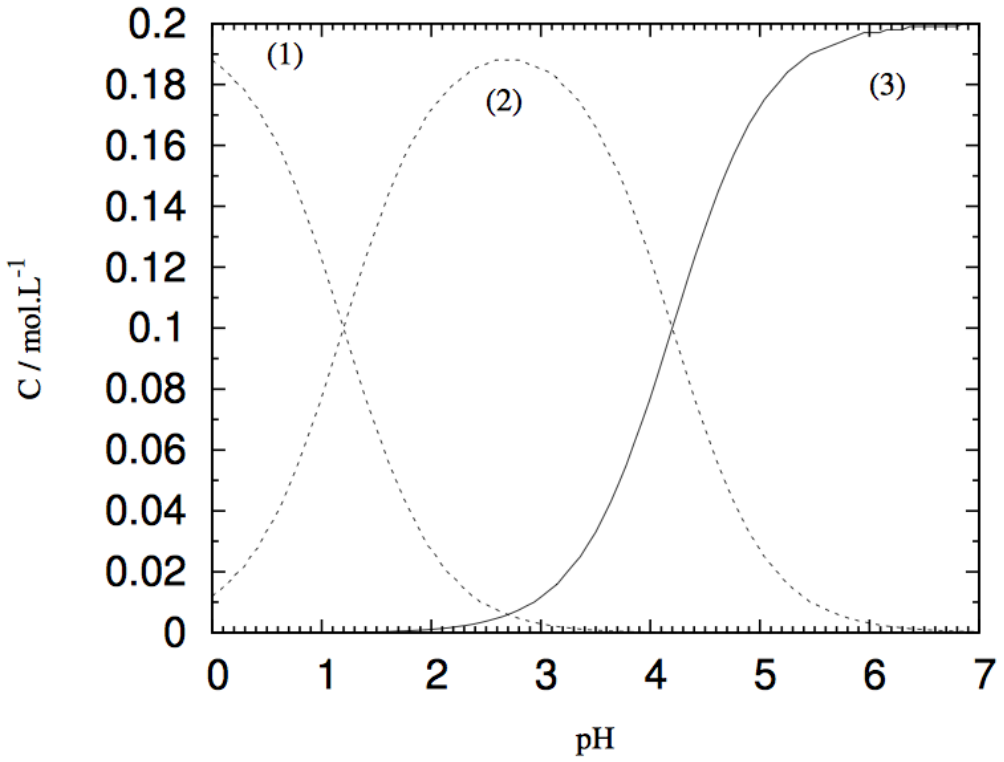
Les deux couples rédox en jeu sont MnO_4^-/ Mn^{2+} et $CO_{2(g)}/H_2C_2O_4$.

1) Ecrire la réaction, qui sera notée (R1), entre l'acide oxalique et les ions permanganate en milieu acide sachant que les ions MnO_4^- sont réduits en ions Mn^{2+} et l'acide oxalique oxydé en $CO_{2(g)}$. on prendra des nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.

2) A partir des données, calculer la constante d'équilibre de la réaction (R1). Conclure.

L'acide oxalique

La figure ci-dessous représente les courbes de distribution de l'acide oxalique en fonction du pH pour une concentration totale en espèce égale à 0,200 mol.L^{-1} :



3) Attribuer à chaque courbe de la figure précédente l'espèce qui lui correspond et déterminer la valeur du pK_A des couples acido-basiques impliqués. On précisera bien les couples impliqués.

Lors de la préparation d'une solution d'acide oxalique à la concentration 0,200 mol.L^{-1}, on détermine une concentration en ions $HC_2O_4^-$ à l'équilibre : $[HC_2O_4^-]_{éq} = 85{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

4) Déterminer le pH de la solution préparée.

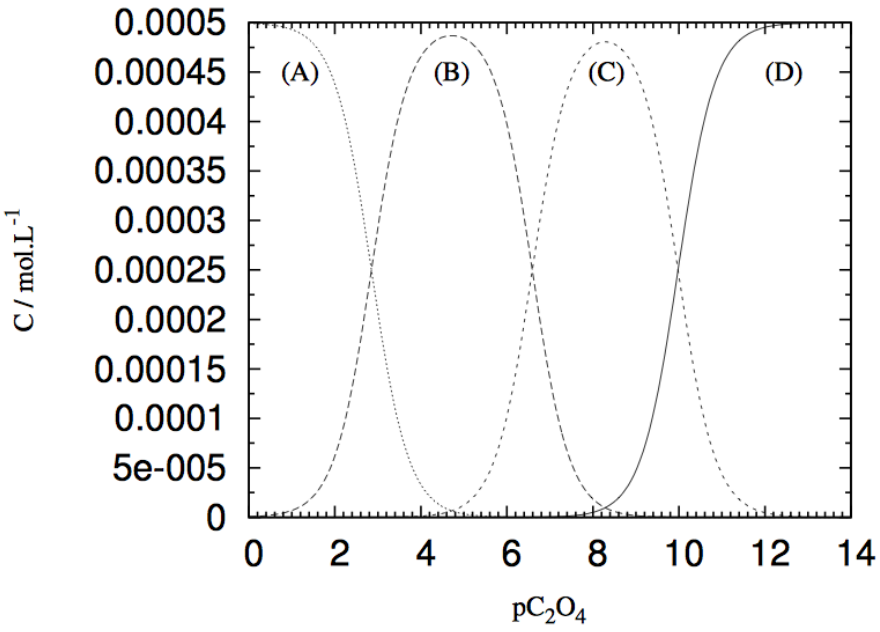
Les complexes manganèse-oxalate

5) Le numéro atomique de C est 6, celui de O est 8. Ecrire la formule de Lewis de l'ion oxalate (ou éthanedioate) $C_2O_4^{2-}$. Combien mesure-t-on de longueurs de liaisons CO différentes dans cet ion ?

6) Montrer que l'ion oxalate est un ligand bidenté, ou bidentate.

On pourrait encore écrire d'autres formes mésomères.

7) La figure ci-dessous représente les courbes de distribution des complexes manganèse(III)-oxalate en fonction de $pC_2O_4 = -\log[C_2O_4]/c°$ pour une concentration totale en ions manganèse(III) égale à $5{,}00.10^{-4}$ mol.L^{-1}.
Pas de question ici



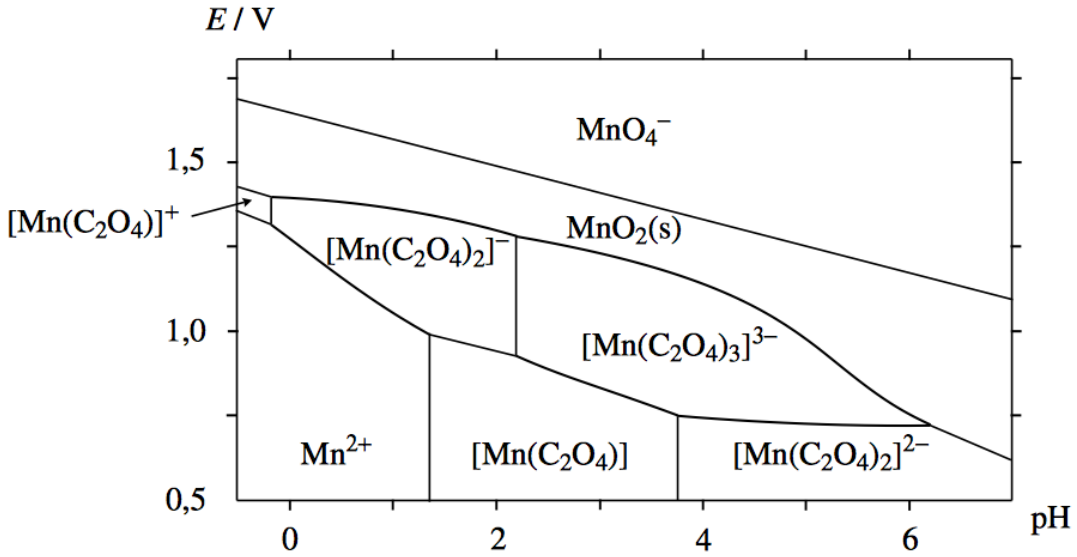
8) Attribuer chaque courbe aux espèces suivantes :
$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$; $[Mn(C_2O_4)_2]^{-}$; $[Mn(C_2O_4)]^{+}$; Mn^{3+}

9) En déduire le diagramme de prédominance de ces complexes, ainsi que les constantes de formations successives. Rappel : La constante de formation successive K_{fi} d'un complexe est la constante d'équilibre de la réaction formant le complexe comportant i ligands à partir du complexe en comportant $i - 1$.

Etude de YAMASHITA

Lors de son étude, YAMASHITA a démontré qu'au cours de l'oxydation de l'acide oxalique, les ions permanganate réagissent en solution avec les ions Mn^{2+}.

Il est possible de s'appuyer sur le diagramme potentiel-pH du manganèse pour interpréter cette observation. Le diagramme potentiel-pH du manganèse est modifié en présence d'acide oxalique, et il a l'allure suivante (les conventions de tracées sont précisées sous le diagramme) :



- les activités des gaz et des espèces insolubles sont prises égales à 1 ;
- sur la frontière :
  - la pression partielle des espèces gazeuses vaut 1 bar ;
  - il y a conservation de l'élément considéré pour les espèces solubles et égalité des concentrations en élément ;
- le diagramme est tracé à 298 K ;
- concentration de tracé pour l'élément manganèse : $c_T = 5{,}00.10^{-4}$ mol·L^{-1} ;
- concentration de tracé en oxalate : $[H_2C_2O_4]_0 = 0{,}200$ mol·L^{-1}.

10) Justifier à partir du diagramme l'observation de YAMASHITA, et écrire l'équation de la transformation qui montre la réaction entre les ions Mn^{2+} et MnO_4^-, en ne faisant intervenir que les espèces présentes dans les conditions de pH égal à 1. Deux équations sont possibles, une seule réponse est demandée.

11) Comment nomme-t-on ces complexes manganèse(III)-oxalate, qui sont présents visiblement pendant le déroulement de la réaction (R1), mais qui n'apparaissent pas dans le bilan ?

Titrage d'une solution d'acide oxalique par une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium.

On titre V_A= 10,0 mL d'une solution aqueuse (A) d'acide oxalique (de concentration C_A) par une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium à $2{,}50.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

12) Comment l'expérimentateur peut-il repérer l'équivalence lors de ce titrage ?

13) Le volume versé à l'équivalence est V_e = 15,5 mL .Donner l'expression littérale puis la valeur numérique de la concentration de la solution (A) d'acide oxalique.

14) Quelles électrodes proposeriez-vous pour suivre ce titrage ?

15) Lorsque l'on fait le titrage, pour les premiers millilitres versés de solution de permanganate de potassium, on constate que le milieu réactionnel garde une coloration

violette, qui disparaît seulement après quelques instants. En revanche, si la solution d'acide oxalique a été chauffée au préalable ou si l'on ajouté avant le titrage quelques gouttes d'une solution de nitrate de manganèse (Mn^{2+}, 2 NO_3^-) dans le bécher, la décoloration est immédiate, dès les premières gouttes versées. Proposer une explication pour toutes ces observations expérimentales.

Données :

Constante des gaz parfaits R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

On note T la **température en Kelvin**, 0,00 °C correspond à 273,15 K.

À 25 °C : **Produit ionique de l'eau** pKe = 14,0

Potentiel standard (à pH = 0)
$E°_1 = E°(MnO_{4(aq)}^-/Mn^{2+}_{(aq)}) = 1,51$ V $E°_2 = E°(CO_{2(g)}/H_2C_2O_{4(aq)}) = -0,49$ V

(RTln10)/F = 0,06 V

Problème 2 : L'aluminium au quotidien

CCP TSI 2014

La croûte terrestre contient 7,5 % d'aluminium. C'est le métal le plus utilisé sur la planète après le fer. La production mondiale progresse chaque année, atteignant 100 tonnes par jour. Ce sujet a pour but d'illustrer quelques aspects de la chimie de ce métal familier. Les quatre parties sont indépendantes.

Données

Constantes :

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,02.10^{23}\ mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
Constante de Faraday :	$F = 96\ 500\ C.mol^{-1}$

Masses molaires en $g.mol^{-1}$:

H : 1,0 O : 16,0 Al : 27,0

En solution aqueuse, à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 :	$Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$:	$E°_1 = -1,66$ V
	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$:	$E°_2 = 1,23$ V
	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$:	$E°_3 = 0,00$ V
Produit ionique de l'eau :		$Ke = 10^{-14}$
Constante d'acidité :	$H_2CO_{3(aq)}/HCO_3^-{}_{(aq)}$:	$Ka = 10^{-6,2}$

Relation entre K et °C : T(K) = θ(°C) + 273

Partie A. Propriétés de l'atome d'aluminium

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13.

1) Que représente le numéro atomique d'un élément ?

2) Donner la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental. Identifier les sous-couches de coeur et de valence.

3) Donner, en justifiant, l'ion le plus probable pour l'élément aluminium.

Partie B. Utilisation de l'aluminium métallique dans l'industrie automobile

L'aluminium comme source d'énergie

Depuis quelques années, les piles aluminium/air sont des sources d'énergie à l'étude pour la propulsion des véhicules électriques. Cette technologie repose sur l'association en série de plusieurs dizaines de cellules. Chaque cellule peut être décrite de façon simplifiée :

- Le pôle **-** correspond à l'*anode*, en aluminium métallique $Al_{(s)}$
- Le pôle **+** correspond à la *cathode* où se produit la réduction du dioxygène $O_{2(g)}$

Un électrolyte basique assure la jonction entre les deux compartiments. La température de fonctionnement est de 60 °C. Les couples rédox sont les suivants :

- $Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}$: $Al(OH)_{3(s)} + 3e^- = Al_{(s)} + 3OH^-_{(aq)}$ $E°a = - 2,30$ V
- $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$: $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- = 4OH^-_{(aq)}$ $E°c = 0,39$ V

4) Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique lorsque la pile débite. Le nombre sotechiométrique de Al sera pris égal à 4.

5) Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre associée K°.

Le calcul montre que cette constante K° est très grande.

6) Le compartiment anodique contient initialement 25 g d'aluminium : calculer l'avancement maximal de la réaction.

7) En réalité, l'avancement maximal n'est pas atteint. En moyenne, une cellule délivre une quantité d'électricité $Q = 2,1.10^5$ C ainsi qu'une intensité de 6,5 A. En déduire :
   - la durée de fonctionnement du dispositif
   - le pourcentage d'aluminium non consommé.

Partie C. Présence d'aluminium (III) dans un vaccin

L'aluminium (III) est utilisé comme adjuvant dans la plupart des vaccins (tétanos, coqueluche, hépatite B ...). Son rôle est d'activer la production d'anticorps. Cependant, une surdose de ce métal peut s'avérer nocive pour des personnes fragiles. Il est donc important de savoir sous quelle forme se trouve l'aluminium dans les vaccins afin de pouvoir le doser.

Diagramme potentiel-pH de l'élément aluminium

Le diagramme E-pH de l'élément aluminium est tracé sur l'annexe 2 du document-réponse, à rendre avec la copie. Il a été établi en tenant compte des espèces : $Al_{(s)}$, $Al^{3+}_{(aq)}$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$. La concentration totale en aluminium dissous C_T est égale à $1,0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

8) Déterminer les degrés d'oxydation de l'élément aluminium dans les espèces suivantes: : $Al_{(s)}$, $Al^{3+}_{(aq)}$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$.

9) Montrer que $Al(OH)_{3(s)}$ est la base du couple $Al^{3+}_{(aq)}$ / $Al(OH)_{3(s)}$ et l'acide du couple $Al(OH)_{3(s)}$ / $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$. Comment qualifie-t-on une espèce qui a ces propriétés ?

10) En vous aidant de la réponse à la question précédente, attribuer l'espèce chimique correspondant à chaque domaine du diagramme E-pH en utilisant l'annexe 1 du document réponse. Justifier la réponse.

11) Indiquer si chacun des domaines est un domaine d'existence ou bien un domaine de prédominance.

12) En exploitant le diagramme, retrouver la valeur numérique du potentiel standard $E°_1$ du couple $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$.

Un vaccin est une solution aqueuse de pH proche du pH sanguin. Le sang est un mélange contenant notamment de l'acide carbonique $H_2CO_{3(aq)}$ et des ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-{}_{(aq)}$ en concentrations moyennes respectives 0,0014 $mol.L^{-1}$ et 0,027 $mol.L^{-1}$.

13) D'où proviennent les espèces carbonées présentes dans le sang ?

14) En considérant le couple $H_2CO_{3(aq)}$ / $HCO_3^-{}_{(aq)}$, donner une valeur du pH du sang.

15) En déduire la forme prédominante de l'aluminium (III) dans le vaccin.

Titrage de l'aluminium (III) : titrage préalable de l'acide chlorhydrique

Une méthode possible de titrage de l'aluminium (III) en solution aqueuse consiste à acidifier la solution à titrer par de l'acide chlorhydrique afin de convertir l'aluminium (III) en ions $Al^{3+}_{(aq)}$. Puis, on titre cette solution acidifiée d'ions $Al^{3+}_{(aq)}$ par de la soude. Les mesures sont réalisées à une température de 298 K.

Titrage 1 : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique $\{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\}$ - Protocole :

Un volume V_0 = 20,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique $\{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\}$ de concentration molaire C_1 est titré par une solution de soude $\{Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}\}$ de concentration $C = 1{,}0.10^{-1}$ $mol.L^{-1}$. Le titrage est suivi par pHmétrie. La courbe est donnée sur le document-réponse (annexe 2), à rendre avec la copie.

16) Ecrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et calculer la constante d'équilibre associée.

17) A l'aide d'une construction graphique, à faire apparaître sur l'annexe 2 du document réponse, déterminer le volume équivalent V_e.

18) En déduire la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

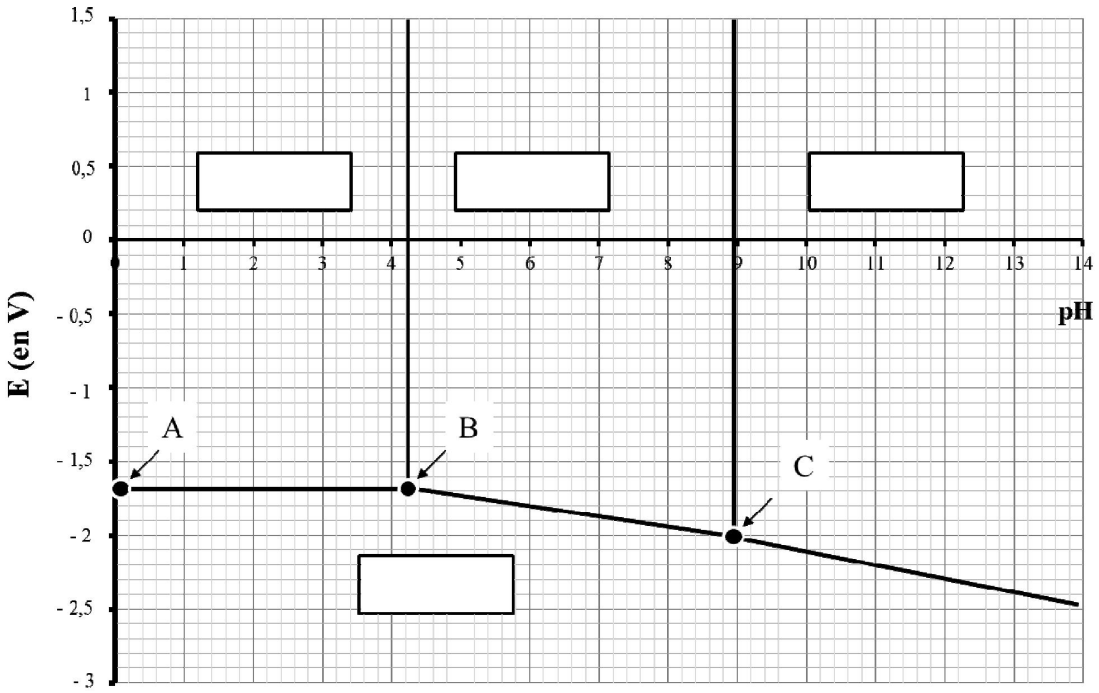
19) L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-dessous, proposer, en justifiant, un indicateur coloré adapté à ce titrage

et préciser le changement de couleur observé.

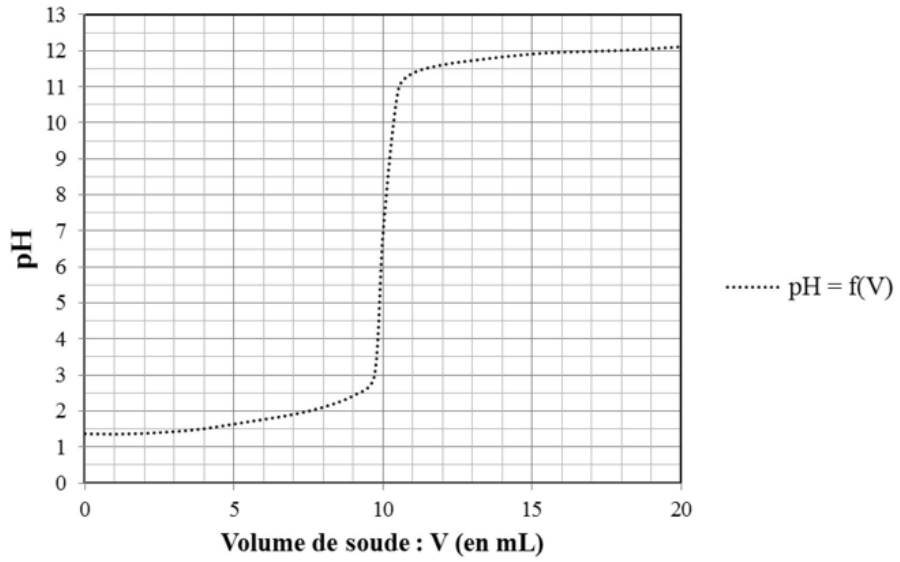
Annexe 1 :

Diagramme E-pH de l'aluminium à 298 K

Concentration de tracé : $C_T = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}



Coordonnées des points : **A : (0,0 ; - 1,72)** B : (4,3 ; - 1,72)

Annexe 2 :

Evolution du pH lors du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique (C_1) par de la soude (C)