

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

**SUJET n°3****- Pratique expérimentale -****ANALYSE DE DEUX BAINS DE TRAITEMENT DE SURFACE****Fiche de choix**

Après avoir lu le texte du sujet, répondre aux questions suivantes (durée maximale 30 min).  
La calculatrice est interdite pour cette partie.

**Le matériel convenable ne sera délivré qu'après remise de cette feuille de choix**

Poste n° :

**1. Titrage pH-métrique de la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique**

Appareil à utiliser	
Nature et rôle des électrodes	

**2. Titrage des ions Zn<sup>2+</sup> de la solution du bain de traitement de surface (S<sub>1</sub>) par la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique**

Indicateur coloré à utiliser	
pH de travail	
Couleur avant l'équivalence Couleur après l'équivalence	

**3. Dosage de l'élément phosphore contenu dans la solution du bain de traitement de surface (S<sub>1</sub>) par spectrophotométrie d'absorption**

Nom de la méthode utilisée	
----------------------------	--

**4. Titrage de la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium par potentiométrie à courant nul**


Appareil à utiliser	
Nature et rôle des électrodes	

**5. Titrage de l'acide oxalique contenu dans la solution du bain de traitement de surface (S<sub>2</sub>) par la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium**

	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
Indiquer la couleur de la solution		

**Sécurité**

Donner la signification des pictogrammes suivants :

## ANALYSE DE DEUX BAINS DE TRAITEMENT DE SURFACE

Seule la calculatrice fournie par le centre d'examen est autorisée.

Afin de protéger l'acier de la corrosion, différents traitements de surface peuvent être réalisés dont :

- l'immersion dans un bain de phosphatation au zinc pour les aciers faiblement alliés ;
- l'immersion dans un bain d'oxalation pour des aciers à teneur en chrome supérieure à 3 % (procédé très utilisé entre 1960 et 1970 mais progressivement remplacé par des procédés plus performants).

Les deux solutions à analyser sont :

- une solution ( $S_1$ ) pouvant être assimilée à un bain de phosphatation au zinc dilué au  $1/5^{\text{ème}}$ .  
La solution ( $S_1$ ) contient :
  - environ  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate de zinc ;
  - environ  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide nitrique ;
  - environ  $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide phosphorique,
- une solution ( $S_2$ ) pouvant être assimilée à un bain d'oxalation sans adjuvants dilué au  $1/10^{\text{ème}}$ . La solution  $S_2$  contient environ  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide oxalique.

Pour les différents dosages, les solutions suivantes seront notamment utilisées :

- Une solution ( $S_3$ ) d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_{OH}$  connue, voisine de  **$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (valeur exacte fournie par le centre d'examen)**.
- Une solution ( $S_4$ ) d'EDTA disodique de concentration  $C_{EDTA}$  voisine de  **$0,06 \text{ mol.L}^{-1}$** .
- Une solution de chlorure de calcium de concentration  $C_{Ca}$  voisine de  **$0,05 \text{ mol.L}^{-1}$** .
- Une solution étalon de dihydrogénophosphate de potassium de concentration  $C_E$  égale à  **$6,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$** .
- Une solution ( $S_5$ ) de permanganate de potassium de concentration  $C_{Mn}$  voisine de  **$0,02 \text{ mol.L}^{-1}$** .

### Données (à 25 °C)

#### Masse molaire

Sel de Mohr       $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$        $M = 392,14 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Constantes d'acidité

	$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$	$pK_{a_3}$	$pK_{a_4}$	$pK_{a_5}$	$pK_{a_6}$
Acide éthylènediaminetétraacétique $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$	0,5	1,5	2,0	2,7	6,2	10,3
Acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$	2,2	7,2	12,4			
Acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,2	4,2				
Ion ammonium $\text{NH}_4^+$	9,2					
Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}$	4,7					
NET $\text{H}_3\text{In}$	3,9	6,2	11,6			
Orangé de xylénol $\text{H}_6\text{In}'$	< 0	2,6	3,2	6,4	10,5	12,6

## Indicateurs acido-basiques

Indicateur	Couleur		Zone de virage
	De la forme acide	De la forme basique	
Rouge de méthyle	Jaune	Rouge	4,8 à 6,0
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 à 7,6
Bleu de thymol	Jaune	Bleu	8,0 à 9,6
Thymolphtaléine	Incolore	Bleu	9,3 à 10,5
Phénolphtaléine	Incolore	Rose	8,0 à 9,9

## Potentiels standard / V

$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$	$E^\circ_1 = 1,51$
$\text{MnO}_2 (\text{s}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$	$E^\circ_2 = 1,23$
$\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO} (\text{g})$	$E^\circ_3 = 0,96$
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	$E^\circ_4 = 0,68$ (en milieu sulfurique)
$\text{H}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2 (\text{g})$	$E^\circ_5 = 0,00$
$\text{CO}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$	$E^\circ_6 = -0,49$

## Indicateurs redox

Indicateur	Couleur		$E^\circ / \text{V}$
	De la forme oxydée	De la forme réduite	
Diphénylaminosulfonate de sodium	Violet	Incolore	0,84
Ferroïne	Bleu pâle	Rouge	1,06
Bleu de méthylène	Bleu	Incolore	0,53

## Constantes de formation de complexes

Complexe	$\text{CaY}^{2-}$	$\text{ZnY}^{2-}$	$\text{Zn}^{2+}$ - Orangé de xylénol	$\text{Zn}^{2+}$ -NET
Couleur	Incolore	Incolore	Rouge violacé	Rouge violacé
$\log(\beta)$	10,7	16,5	6,2	12,9

## Indicateurs complexométriques

NET (noir ériochrome T)

Rouge pour  $\text{pH} < 6,2$

Bleu pour  $6,2 < \text{pH} < 11,6$











Orangé pour  $\text{pH} > 11,6$

Orangé de xylénol

Jaune pour  $\text{pH} < 6,4$

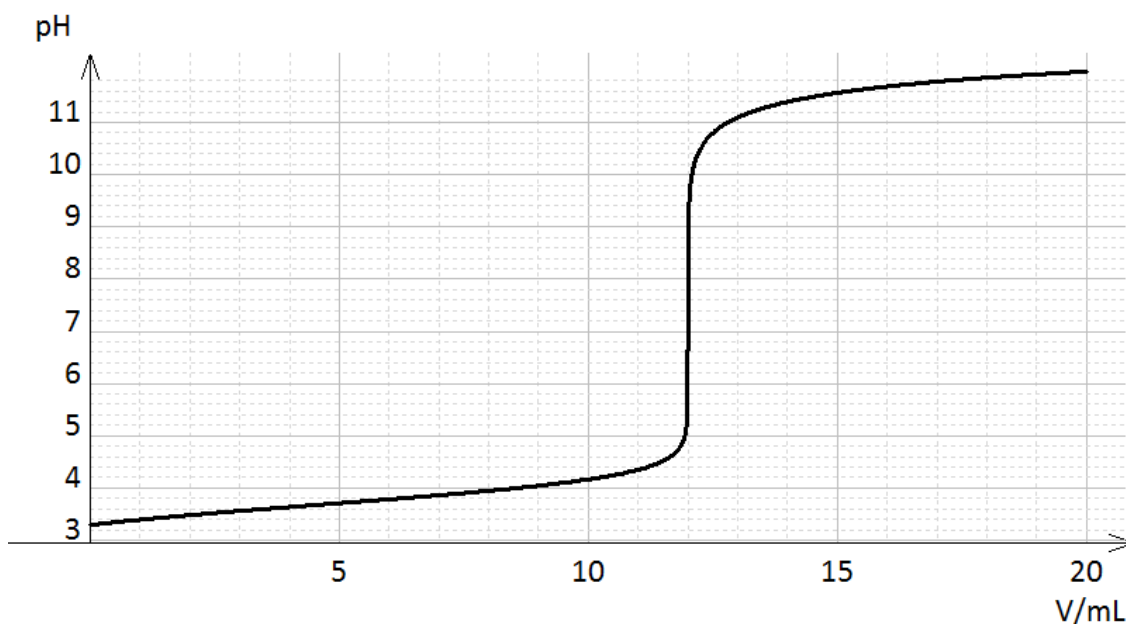
Rouge si  $\text{pH} > 6,4$

## Données relatives à la sécurité

Solution concentrée d'ammoniac	
Solution de permanganate de potassium à 0,02 mol.L <sup>-1</sup>	
Sel de Mohr	
Solution d'EDTA disodique à environ 0,06 mol.L <sup>-1</sup>	
Acide nitrique à 2,5 mol.L <sup>-1</sup>	
Acide sulfurique au 1/2 ou au 1/10 <sup>ème</sup>	
Vanadate d'ammonium en solution dans l'acide nitrique	
Molybdate d'ammonium en solution	
Solution alcoolique de NET	
Solutions de bains de traitement de surface S <sub>1</sub> et S <sub>2</sub>	

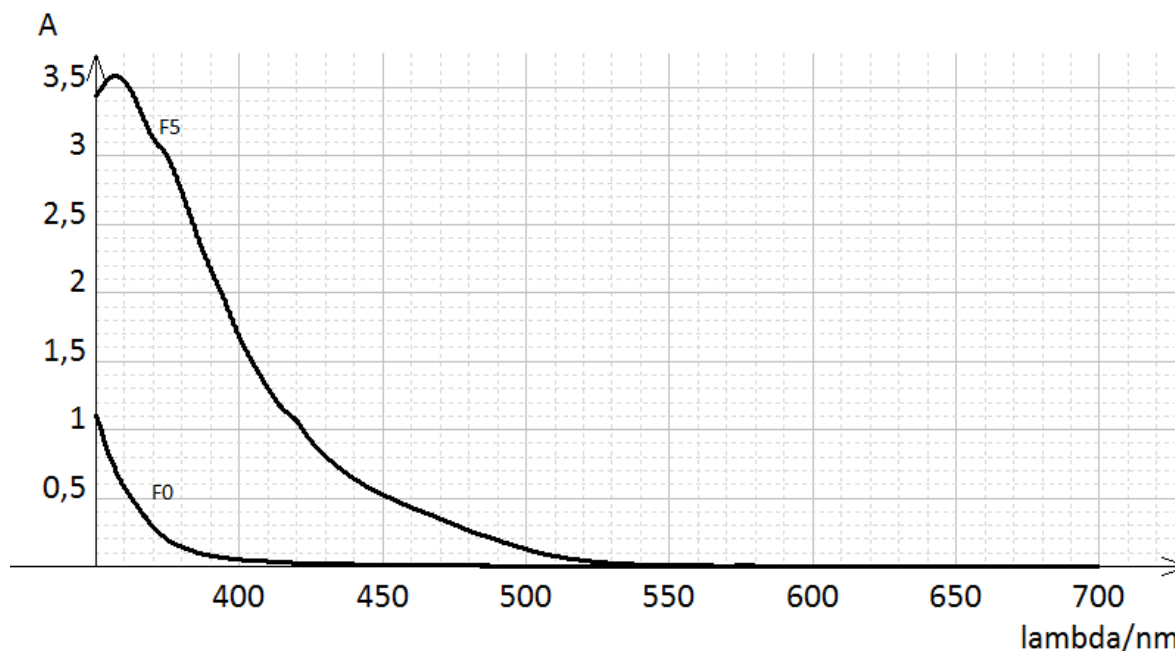
**Document 1 : courbe de pH-métrie simulée à l'aide du logiciel Dozzaqueux®**

Dosage pH-métrique d'un mélange contenant (10 mL d'une solution d'EDTA disodique à 0,06 mol.L<sup>-1</sup> + 30 mL de solution de chlorure de calcium à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> + 10 mL d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



En l'absence d'ions Ca<sup>2+</sup>, on dose l'EDTA, diacide faible de pKa 6,2 et 10,3 : on obtient 2 sauts de pH peu marqués.

**Document 2 : Spectres d'absorption des solutions contenues dans les fioles F<sub>0</sub> et F<sub>5</sub>**



## PLAN DE TRAVAIL :

- Etalonnage par **pH-métrie** de la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique par la solution (S<sub>3</sub>) d'hydroxyde de sodium en présence d'un excès d'ions calcium.
- Dosage **par détection visuelle** des ions Zn<sup>2+</sup> contenus dans la solution (S<sub>1</sub>) par la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique, en présence d'un indicateur de fin de réaction.
- Dosage de l'élément phosphore contenu dans la solution (S<sub>1</sub>) par **spectrophotométrie d'absorption**.
- Etalonnage de la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium par **titrage potentiométrique** à l'aide d'une solution étalon de fer(II)
- Dosage **par détection visuelle** de la solution (S<sub>2</sub>) d'acide oxalique par la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium

## MANIPULATIONS :

Dans ce sujet, il a été fait le choix de ne pas donner les valeurs des volumes à prélever avec les chiffres significatifs appropriés. Il appartient au candidat d'utiliser la verrerie adéquate pour tous les prélèvements à effectuer.

1. **Etalonnage par pH-métrie de la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique de concentration  $C_{EDTA}$  voisine de 0,06 mol.L<sup>-1</sup>, en présence d'un excès d'ions calcium, par la solution (S<sub>3</sub>) d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_{OH}$  connue voisine de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>**

**Le candidat pourra choisir pour ce dosage d'utiliser un titrateur automatique.**

Q1. *Écrire l'équation de la réaction ayant lieu entre les ions calcium introduits en excès et la prise d'essai  $E_1$  de solution d'EDTA disodique ( $2 Na^+(aq) + H_2Y^{2-}(aq)$ ).*

Q2. *Écrire l'équation de la réaction ayant lieu lors du dosage.*

Q3. *En déduire l'expression littérale de la concentration  $C_{EDTA}$  de la solution d'EDTA disodique.*

En vous appuyant sur les données fournies et en particulier la courbe simulée obtenue avec le logiciel Dozzaqueux®, indiquer quel est l'intérêt de l'ajout d'ions calcium en excès à la prise d'essai  $E_1$  de solution d'EDTA disodique.

Proposer (en justifiant les valeurs retenues), une valeur pour la prise d'essai  $E_1$  de solution d'EDTA disodique et une valeur pour le volume de solution de chlorure de calcium à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> à utiliser. (Le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence sera noté  $V_1$ ). On précisera la verrerie à utiliser pour chacun de ces deux prélèvements.

**Appel n°1 :** Appeler l'examineur pour lui présenter vos réponses ou en cas de difficulté.

Réaliser le dosage.

## 2. Titration des ions $Zn^{2+}$ de la solution ( $S_1$ ) par la solution ( $S_4$ ) d'EDTA disodique

Q4. Écrire l'équation de la réaction des ions  $Zn^{2+}$  avec la solution ( $S_4$ ) d'EDTA disodique.

Q5. En déduire l'expression littérale de la concentration  $C_{Zn}$  en ions  $Zn^{2+}$  dans la solution ( $S_1$ ).

Q6. Justifier qualitativement les changements de couleur observés au cours de la réaction.

Représenter sur un schéma précis et soigneusement annoté (réactifs, prise d'essai  $E_2$ , verrerie à utiliser, indicateur coloré, conditions de pH à respecter, volume à l'équivalence attendu) le dispositif permettant de doser les ions zinc contenus dans la solution ( $S_1$ ) par la solution ( $S_4$ ) d'EDTA disodique.

On indiquera en particulier comment respecter les conditions de pH requises.

**Appel n°2** : Appeler l'examineur pour lui présenter la proposition de protocole expérimental ou en cas de difficulté.

## 3. Dosage de l'élément phosphore contenu dans la solution ( $S_1$ ) par spectrophotométrie d'absorption

On dispose d'une solution étalon de dihydrogénophosphate de potassium ( $K^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$ ) de concentration exacte  $C_E = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La formation d'un complexe phosphovanadomolybdique en milieu acide est utilisée ici pour déterminer la concentration en élément phosphore dans la solution ( $S_1$ ).

Préparer une solution ( $S'_1$ ) par dilution de la solution ( $S_1$ ) au  $1/10^{\text{ème}}$ .

Indiquer comment sera préparée la solution ( $S'_1$ ).

En vous appuyant sur les spectres d'absorption des solutions contenues dans les fioles  $F_0$  et  $F_5$ , (document 2), indiquer, en **justifiant les réponses**, à quelle longueur d'onde seront faites les mesures d'absorbance et quelle sera la composition du blanc.

**Appel n°3** : Appeler l'examineur pour lui présenter vos réponses ou en cas de difficulté.

On prépare une série de six fioles jaugées de volume  $V_F = 50 \text{ mL}$  :

Numéro de la fiole $F_i$	0	1	2	3	4	5
Volume de solution étalon $V_i$ / mL	0	1	2	3	4	5
Volume de solution de vanadate d'ammonium / mL	10	10	10	10	10	10
Volume de solution de molybdate d'ammonium / mL	5	5	5	5	5	5
Volume d'eau	q.s.p 50 mL					



Préparer deux fioles  $F_X$  et  $F_Y$  ainsi :

Fiole	$F_X$	$F_Y$
Volume de solution diluée ( $S'_1$ ) / mL	2	3
Volume de solution de vanadate d'ammonium / mL	10	10
Volume de solution de molybdate d'ammonium / mL	5	5
Volume d'eau	q.s.p 50 mL	

Q7. Calculer la concentration molaire  $C_i$  en élément phosphore dans chacune des six fioles  $F_i$ . On détaillera un seul calcul.

Mesurer les absorbances  $A$  des solutions  $F_i$  ainsi que  $F_X$  et  $F_Y$  à la longueur d'onde retenue lors de l'appel n°3 et en utilisant le blanc déterminé lors de l'appel n° 3.

Tracer la courbe  $A = f(C_i)$  et y indiquer les paramètres de la modélisation ainsi que le coefficient de corrélation.

Q8. Déterminer la concentration en élément phosphore dans la solution ( $S_1$ ) en explicitant le raisonnement suivi.

#### 4. Etalonnage de la solution ( $S_5$ ) de permanganate de potassium par titrage potentiométrique d'une solution étalon de fer(II)

Rédiger le protocole d'étalonnage de la solution de permanganate de potassium par pesée de sel de Mohr.

**Appel n°4** : Appeler l'examineur pour lui présenter votre démarche ou en cas de difficulté.

Q9. Établir l'équation de la réaction entre les ions  $Fe^{2+}$  et les ions permanganate  $MnO_4^-$ .

Q10. Établir la relation donnant la concentration  $C_{Mn}$  de la solution de permanganate de potassium en fonction des paramètres expérimentaux et de certaines données fournies. Le volume versé à l'équivalence est noté  $V_3$ .

Réaliser le dosage et tracer la courbe permettant de déterminer le volume  $V_3$  versé à l'équivalence.

## 5. Titrage de l'acide oxalique contenu dans la solution (S<sub>2</sub>) par la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium

Placer dans un erlenmeyer :

- une prise d'essai  $E_4 = 10$  mL de la solution (S<sub>2</sub>) d'acide oxalique ;
- 25 mL d'acide sulfurique au 1/10<sup>ème</sup> (solution placée en distributeur).

Tiédifier le milieu réactionnel sans dépasser une température de 50 à 60 °C.

Titre par la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium (après l'addition de la première goutte, attendre la décoloration avant de poursuivre l'addition) ; deux essais concordants seront réalisés.

Soient  $V_4$  et  $V_4'$  les volumes de solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium versés à l'équivalence.

Q11. *Établir l'équation de la réaction entre l'acide oxalique et les ions permanganate.*

Q12. *Établir la relation entre la concentration  $C_2$  de la solution (S<sub>2</sub>) d'acide oxalique, la concentration  $C_{Mn}$  de la solution (S<sub>5</sub>) de permanganate de potassium, la prise d'essai  $E_4$  et le volume versé à l'équivalence  $V_4$  (ou  $V_4'$ ).*

Q13. *Dans le protocole opératoire proposé, justifier deux consignes :*

- Tiédifier le milieu réactionnel avant de procéder au titrage
- Attendre la décoloration de la première goutte avant de poursuivre l'addition de la solution de permanganate de potassium

## FEUILLE DE RESULTATS

NOM :

Prénom :

**1. Etalonnage par pH-métrie de la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique, en présence d'un excès d'ions calcium, par la solution (S<sub>3</sub>) d'hydroxyde de sodium (précision 1 %)**

Prise d'essai :  $E_1 =$

Volume relevé à l'équivalence :  $V_1 =$

$C_{EDTA} = ( \quad \quad \quad \pm \quad \quad \quad )$
--

**2. Dosage des ions Zn<sup>2+</sup> de la solution (S<sub>1</sub>) par la solution (S<sub>4</sub>) d'EDTA disodique (précision 1,2%)**

Prise d'essai :  $E_2 =$

Essai n°	Volume relevé à l'équivalence $V_2$ / mL	Concentration molaire calculée $C_{Zn} / mol.L^{-1}$
1		
2		

Vérification de la concordance :

Concentration retenue :

$C_{Zn} = ( \quad \quad \quad \pm \quad \quad \quad )$
--

**3. Dosage de l'élément phosphore contenu dans la solution (S<sub>1</sub>) par spectrophotométrie d'absorption (précision 2,5 %)**

Numéro de la fiole	0	1	2	3	4	5
$C_i / mol.L^{-1}$						
Absorbance						

	Absorbance	Concentration en élément phosphore dans cette fiole / mol.L <sup>-1</sup>
Fiole F <sub>X</sub>		$C_P(F_X) =$
Fiole F <sub>Y</sub>		$C_P(F_Y) =$

Concentration en élément phosphore dans ( $S'_1$ ) :

- calculée à partir de  $C_P(F_X)$  :
- calculée à partir de  $C_P(F_Y)$  :

Valeur retenue pour la concentration en élément phosphore dans ( $S_1$ )

$C_P = ($	$\pm$	$)$
-----------	-------	-----

**4. Etalonnage de la concentration de la solution ( $S_5$ ) de permanganate de potassium par titrage potentiométrique d'une solution étalon de fer(II) (précision 1 %)**

<i>Masse d'étalon mesurée</i>	$m_3 =$
<i>Volume à l'équivalence</i>	$V_3 =$
<i>Concentration calculée</i>	$C_{Mn} =$

Concentration retenue :

$C_{Mn} = ($	$\pm$	$)$
--------------	-------	-----

**5. Dosage par détection visuelle de la solution ( $S_2$ ) d'acide oxalique par la solution ( $S_5$ ) de permanganate de potassium (précision 1,2 %)**

Essai n°	Volume relevé à l'équivalence $V_4$ / mL	Concentration molaire calculée $C_2$ / mol.L <sup>-1</sup>
1		
2		

Vérification de la concordance :

Concentration retenue :

$C_2 = ($	$\pm$	$)$
-----------	-------	-----