

EXERCICE 23 page 67

1. On dresse le tableau d'évolution des concentrations des espèces présentes en solution en remarquant que deux titrages se font successivement (et donc qu'il y a deux équivalences différentes) :

	Avant la première équivalence ($V < V_{E1}$)	Après la première équivalence et avant la deuxième ($V_{E1} < V < V_{E2}$)	Après la deuxième équivalence ($V > V_{E2}$)
H_3O^+	Réactif titré (du premier titrage) : $[H_3O^+]$ diminue	Réactif titré (du premier titrage) : $[H_3O^+] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	Réactif titré (du premier titrage) : $[H_3O^+] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$
HO^-	Réactif titrant (du premier titrage) : $[HO^-] = 0$	Réactif titrant (du deuxième titrage) : $[HO^-] = 0$	Réactif titrant (du deuxième titrage) : $[HO^-]$ augmente
Na^+	Introduits en même temps que les ions HO^- et ne réagissent pas : $[Na^+]$ augmente	Introduits en même temps que les ions HO^- et ne réagissent pas : $[Na^+]$ augmente	Introduits en même temps que les ions HO^- et ne réagissent pas : $[Na^+]$ augmente
Cu^{2+}	Ne réagissent pas lors du premier titrage : $[Cu^{2+}]$ reste constante	Réactif titré (du deuxième titrage) : $[Cu^{2+}]$ diminue	Réactif titré (du deuxième titrage) : $[Cu^{2+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Or, } \sigma = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+]_f + \lambda(HO^-) \cdot [HO^-]_f + \lambda(Na^+) \cdot [Na^+]_f + \lambda(Cu^{2+}) \cdot [Cu^{2+}]_f$$

Avant la première équivalence ($V < V_{E1}$), tout se passe comme si on remplaçait un ion oxonium par un ion sodium et puisque $\lambda(H_3O^+) > \lambda(Na^+)$, la conductivité de la solution diminue.

Après la première équivalence et avant la deuxième ($V_{E1} < V < V_{E2}$), tout se passe comme si on remplaçait un ion cuivre (II) par deux ions sodium et puisque $\lambda(Cu^{2+}) > 2 \lambda(Na^+)$, la conductivité de la solution diminue (par contre $\lambda(Cu^{2+}) \approx 2 \lambda(Na^+)$, la conductivité diminue très peu).

Après la deuxième équivalence, on ne fait qu'ajouter des ions hydroxyde HO^- et sodium Na^+ , la conductivité ne fait qu'augmenter.

2. En dressant le tableau d'avancement de la deuxième réaction de titrage :

$$n(Cu^{2+}) - x_{2 \max} = 0 \text{ et } n_{\text{versés entre } VE1 \text{ et } VE2}(HO^-) - 2 x_{2 \max} = 0 \text{ soit } n(Cu^{2+}) = \frac{n_{\text{versés entre } VE1 \text{ et } VE2}(HO^-)}{2}.$$

$$\text{Donc } n(Cu^{2+}) = \frac{C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{2}$$

3. D'après l'énoncé, l'élément cuivre se trouve entièrement sous forme d'ions cuivre II,

$$\text{on a } n(Cu) = n(Cu^{2+}) = \frac{C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{2}.$$

$$\text{A.N : } n(Cu) = \frac{2,00 \cdot 10^{-1} \times (13,3 - 2,0) \cdot 10^{-3}}{2} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad (C_B \text{ est aussi notée } [HO^-] \dots)$$

$$\text{Donc } m(Cu) = n(Cu) \cdot M(Cu) = \frac{C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{2} \cdot M(Cu)$$

$$\text{A.N : } m(Cu) = \frac{2,00 \cdot 10^{-1} \times (13,3 - 2,0) \cdot 10^{-3}}{2} \times 63,5 = 7,18 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

10 mL de solution S contiennent $m(Cu)$ de cuivre ; l'échantillon est traité de façon à obtenir $V = 1,00 \text{ L}$ de solution. Donc $m_{\text{éch}}(Cu) = 100 m(Cu) = 7,18 \text{ g}$.

4.a. Lors de la réparation du dôme de la gare de Limoges, le matériau était composé uniquement de cuivre. L'échantillon pesait une masse correspondant à la masse $m_{\text{éch}}(\text{Cu})$.

4.b. $\Delta m = m_0 - m_{\text{éch}}(\text{Cu})$

A.N : $\Delta m = 7,22 - 7,18 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

La variation de masse est positive : lorsque le cuivre s'oxyde et donne une couche de vert de gris, la masse de cuivre se conserve mais les éléments oxygène, hydrogène et carbone s'ajoutent (pour une mole de vert de gris formée, deux moles de OH^- et une mole de CO_3^{2-} s'ajoutent).

5. D'après la question précédente, $\Delta m = n_{\text{vdg}} (2 M(\text{OH}^-) + M(\text{CO}_3^{2-})) = n_{\text{vdg}} (5 M(\text{O}) + 2 M(\text{H}) + M(\text{C}))$.

6. D'après la question précédente : $n_{\text{vdg}} = \frac{\Delta m}{5M(\text{O})+2M(\text{H})+M(\text{C})}$

A.N : $n_{\text{vdg}} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{5 \times 16,0 + 2 \times 1,0 + 12,0} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

7. La masse de vert de gris est donnée par $m_{\text{vdg}} = \rho_{\text{vdg}} \times V_{\text{vdg}}$ et $m_{\text{vdg}} = n_{\text{vdg}} \cdot M_{\text{vdg}}$.

Donc $V_{\text{vdg}} = \frac{n_{\text{vdg}} \cdot M_{\text{vdg}}}{\rho_{\text{vdg}}}$.

Le vert de gris d'épaisseur e' recouvre l'échantillon de surface A : $V_{\text{vdg}} = A \cdot e'$.

Donc $e' = \frac{n_{\text{vdg}} \cdot M_{\text{vdg}}}{\rho_{\text{vdg}} \cdot A} = \frac{\Delta m}{5M(\text{O})+2M(\text{H})+M(\text{C})} \cdot \frac{M_{\text{vdg}}}{\rho_{\text{vdg}} \cdot A}$

On obtient $e' = \frac{\Delta m}{5M(\text{O})+2M(\text{H})+M(\text{C})} \cdot \frac{2M(\text{Cu})+5M(\text{O})+2M(\text{H})+M(\text{C})}{\rho_{\text{vdg}} \cdot A}$

A.N : $e' = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{5 \times 16,0 + 2 \times 1,0 + 12,0} \cdot \frac{2 \times 63,5 + 5 \times 16,0 + 2 \times 1,0 + 12,0}{4,0 \times 1,00} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$

8. La corrosion du cuivre en vert de gris est achevée si 5 % de l'épaisseur du cuivre est oxydée.

5 % de l'épaisseur e vaut $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. On remarque que $e' < \frac{5}{100} e$, l'oxydation du cuivre n'est donc pas achevée et la coloration du dôme va encore évoluer.