



Année scolaire  
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7  
option PSI

# Devoir surveillé de chimie n°5

Ce devoir comporte deux exercices indépendants.

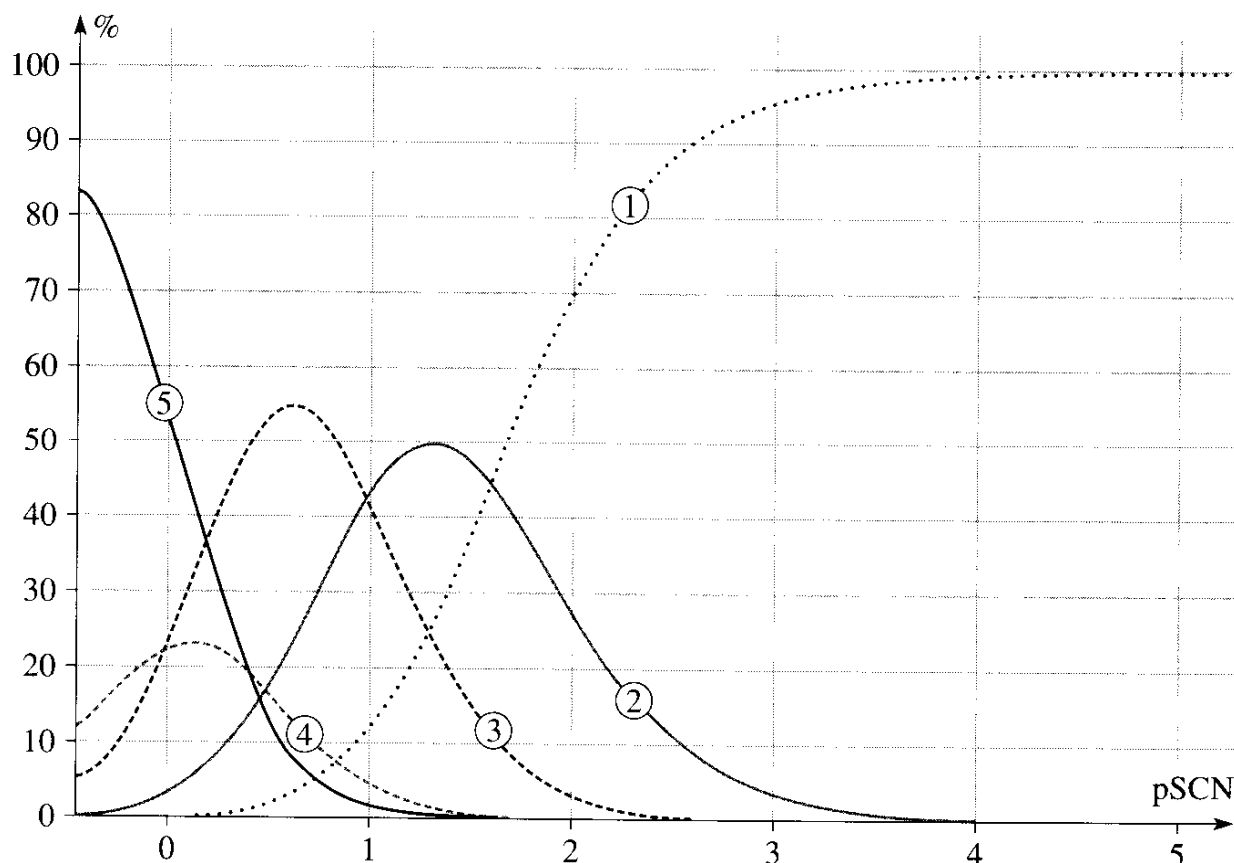
L'usage d'une calculatrice est autorisé.

On donne les masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1,0 ; O : 16,0 ; S : 32,1 ; Cu : 63,5

## Exercice I : Complexation des ions $\text{Cu}^{2+}$ par les ions thiocyanate $\text{SCN}^-$

Le diagramme de distribution des espèces pour les complexes des ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction de  $\text{pSCN} = -\log \frac{[\text{SCN}^-]}{c^0}$  (où  $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est donné ci-dessous.

L'indice de coordination (nombre de ligands dans un complexe) varie de 1 à 4. Les courbes tracées représentent les pourcentages de chacune des espèces comportant l'élément cuivre lorsque  $\text{pSCN}$  varie.



### Les complexes

1) Le numéro atomique du cuivre est  $Z = 29$ . En déduire la position de cet élément dans le tableau périodique (numéro de ligne, numéro de colonne) en justifiant la réponse. Donner la configuration électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

2) Montrer que le ligand thiocyanate  $\text{SCN}^-$  peut être écrit selon deux formes mésomères de représentativité proche (le soufre est situé sous l'oxygène dans la classification). Expliquer alors pourquoi on qualifie ce ligand de ligand ambidenté, et non pas de ligand bidenté.

- 3) Donner la formule du complexe correspondant à chacune des courbes de distribution. Quel complexe se rapproche le plus de la « règle des dix-huit électrons » ?
- 4) Déterminer les constantes de formation successives  $K_{fi}$  de ces complexes. On justifiera la méthode utilisée.
- 5) Le complexe correspondant à la courbe 4 a une forte tendance à la dismutation. À quoi le voit-on sur le diagramme de distribution ? Écrire une équation chimique qui rende compte de ce phénomène et calculer sa constante d'équilibre.

### Complexation en défaut de ligand

On constitue une solution aqueuse en dissolvant une masse  $m = 2,10$  g de sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) dans une solution contenant  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de thiocyanate de potassium KSCN. On obtient  $V = 250$  mL de solution.

- 6) Calculer les concentrations apportées en ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{SCN}^-$ . Pourquoi est-il raisonnable de penser que seul le complexe comportant un seul ligand devrait se former notablement dans ces conditions ?
- 7) Écrire la réaction de complexation et calculer son avancement volumique à l'équilibre. En déduire les pourcentages de répartition des espèces  $\text{Cu}^{2+}$  et du complexe, et vérifier sur le graphe de distribution.
- 8) Calculer les concentrations des trois autres complexes et vérifier qu'elles sont bien négligeables.

## Exercice II : Propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone

Données à 25°C (pour les parties 1 et 2) :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Une solution aqueuse saturée en dioxyde de carbone sous la pression partielle  $P_{\text{CO}_2}$  est en équilibre avec la phase gazeuse selon la réaction :
 
$$\text{CO}_{2(\text{gaz})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$$
 ... de constante d'équilibre  $K = 0,033$ .
- $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  est un diacide faible de constantes d'acidité :  $K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7}$  et  $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- Produits de solubilité : de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  :  $K_{s1} = 5 \cdot 10^{-6}$  ; de  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  :  $K_{s2} = 5 \cdot 10^{-9}$

### Partie 1 : pH de l'eau distillée à 25°C

- 1) Calculer le pH de l'eau pure.

Cette eau pure entre en contact avec l'atmosphère dans laquelle la pression partielle en  $\text{CO}_2$  est constante et égale à  $3,0 \cdot 10^{-4}$  bar.

- 2) Montrer que la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dans l'eau à l'équilibre est alors constante et calculer sa valeur.
- 3) Écrire l'équation chimique de la réaction  $\text{H}_2\text{CO}_3$  avec l'eau.
- 4) Calculer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre, ainsi que le pH de cette solution.
- 5) Calculer la quantité de matière de  $\text{CO}_2$  qui a été dissoute par litre de solution pour aboutir à un tel état d'équilibre.
- 6)  $\text{CO}_2$  est un oxyde acide. Donner un exemple d'oxyde basique. Expliquer simplement, en relation avec la position des éléments dans le tableau périodique, pourquoi certains oxydes sont acides et d'autres sont basiques.

## Partie 2 : L'eau de chaux, test de mise en évidence du dioxyde de carbone à 25°C

On prépare une solution aqueuse saturée en hydroxyde de calcium (formule brute  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).  
On élimine le solide par filtration. On dispose ainsi d'une solution limpide appelée eau de chaux.

7) Calculer les concentrations en  $\text{HO}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans cette solution ainsi que son pH.

Lorsque l'on fait barboter du dioxyde de carbone dans la solution d'eau de chaux, celle-ci se trouble par formation d'un précipité blanc.

8) Comment évolue le pH de la solution lors de l'ajout de dioxyde de carbone ? Montrer alors que ce précipité ne peut être de l'hydroxyde de calcium.

9) Quel est le précipité qui apparaît ? Écrire les équations chimiques qui expliquent sa formation.

10) Quelle quantité de matière de dioxyde de carbone gazeux est-il nécessaire de dissoudre dans 100 mL d'eau de chaux pour observer l'apparition du précipité blanc, sachant que le pH n'est quasiment pas modifié par rapport à la question 7 ?

11) Justifier le titre de la partie 2.

## Partie 3 : pH du sang et effort musculaire à 37°C

Données de la partie 3 à 37°C :

- L'acide lactique ( $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ ) est un monoacide faible de constante d'acidité  $K_a = 1,4 \cdot 10^{-4}$ .
- $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  est un diacide faible de constantes d'acidité :  $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$  et  $K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 2,4 \cdot 10^{-14}$

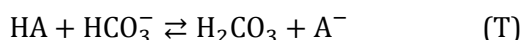
Le pH du sang est tamponné par le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ . Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sont respectivement de  $0,027 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0,0014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12) Que signifie le terme tamponné ? D'où proviennent les espèces carbonées présentes dans le sang ?

13) Calculer le pH du sang à l'état de repos.

14) Montrer que l'espèce  $\text{CO}_3^{2-}$  est négligeable.

Au cours d'efforts physiques importants, il se forme de l'acide lactique, noté HA, dans les muscles. Cet acide passe dans le sang où, pour être éliminé, il doit être transformé en ions lactate, notés  $\text{A}^-$ , par :



15) Pourquoi est-ce presque exclusivement la réaction (T) qui élimine HA ? Les autres réactions sont négligées.

16) Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Après un effort violent, l'acide lactique passe dans le sang à raison de  $0,003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

17) Indiquer le sens de variation du pH dans le sang.

18) Compte tenu de ce qui précède, calculer les concentrations à l'équilibre des espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , HA et  $\text{A}^-$ .

19) Calculer le pH du sang après cet effort.

20) Ce pH est en fait régulé par les concentrations des espèces carbonées ; à votre avis comment ?