

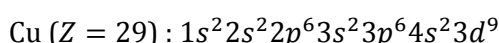
PCSI-option PSI 2009/2010

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

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

Les complexes

1) On écrit la configuration électronique d'un atome de cuivre isolé en appliquant la règle de Klechkowski :



Remarque : le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski et sa configuration se termine en réalité par $4s^1 3d^{10}$.

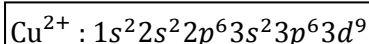
La position du cuivre dans le tableau périodique se déduit de la configuration électronique :

- le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est $n_{max} = 4$: le cuivre est dans la 4^{ème} période ;

- la configuration électronique se termine en $4s^2 3d^9$ selon Klechkowski : le cuivre est donc dans la 9^{ème} colonne du bloc p , celui-ci étant précédé des deux colonnes du bloc s : le cuivre est dans la colonne n°11.

Cuivre : 4^{ème} période, 11^{ème} colonne

La règle de Klechkowski n'est pas valable pour les cations : pour obtenir la configuration électronique du cation Cu^{2+} , on retire les deux électrons les plus externes du cuivre neutre (d'abord les électrons $4s$, puis $3d$...) :



2) Ion thiocyanate :



Le soufre et l'azote sont d'électronégativités voisines. Les deux formes mésomères sont donc de représentativités proches. L'ion SCN^- réel étant l'hybride de résonance entre ces deux formes, on en déduit que la charge négative est à peu près équitablement répartie entre les atomes de soufre et d'azote.

L'ion SCN^- peut donc se lier à un atome lacunaire à partir d'un doublet non liant porté **par S ou bien par N**, c'est pourquoi on qualifie ce ligand d'**ambidenté**.

En revanche, ce ligand **n'est pas bidenté**, car il **ne peut pas** se lier **simultanément** par S et par N, puisque l'ion est **linéaire** (type VSEPR AX_2 autour du carbone central).

3) L'ion Cu^{2+} ne peut prédominer que pour les concentrations en ligands les plus faibles, c'est-à-dire pour les valeurs élevées de $p\text{SCN}$. La courbe 1 représente donc le pourcentage du cuivre non complexé, puis de proche en proche, quand $p\text{SCN}$ diminue, la concentration des complexes augmente tour à tour :

Courbe 1 : % $[\text{Cu}^{2+}]$
Courbe 2 : % $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$
Courbe 3 : % $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$
Courbe 4 : % $[\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-$
Courbe 5 : % $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$

L'ion Cu^{2+} possède 9 électrons de valence ($3d^9$). Chaque ligand fait un « don » partiel d'un doublet (liaison coordinative). Ainsi, on décompte $9 + 2 \times 4 = 17$ électrons pour le complexe $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$. C'est ce complexe qui se rapproche le plus des 18 électrons caractéristiques d'un gaz rare (en comptant les électrons d).

4) On écrit la définition d'une constante de formation successive :

$$K_{fi} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_i]^{2-i}}{[\text{Cu}(\text{SCN})_{i-1}]^{3-i}[\text{SCN}^-]}$$

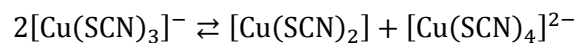
Ainsi, à l'intersection des courbes $i + 1$ et i , on a $[\text{Cu}(\text{SCN})_i]^{2-i} = [\text{Cu}(\text{SCN})_{i-1}]^{3-i}$, on trouve donc :

$$K_{fi} = \frac{1}{[\text{SCN}^-]_{\text{inter}}} \Rightarrow \text{pSCN}_{\text{inter}} = + \log K_{fi}$$

On lit donc $\log K_{fi}$ aux différentes intersections des courbes :

$K_{f1} = 10^{1,59} = 39$
$K_{f2} = 10^{0,96} = 9$
$K_{f3} = 10^{-0,04} = 0,9$
$K_{f4} = 10^{0,39} = 2,5$

5) On constate que la courbe 4 représentant % $[\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-$ est toujours située en-dessous d'au moins une autre courbe, ce qui signifie que ce complexe n'est jamais prédominant sur tous les autres complexes à la fois. Si on l'introduit en solution, il ne peut donc rester majoritaire et doit se dismuter, selon :



Constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2][\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}}{([\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-)^2} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2][\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}}{([\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-)^2} \times \frac{[\text{SCN}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{K_{f4}}{K_{f3}}$$

$K = \frac{K_{f4}}{K_{f3}} = 2,8 > 1$

Complexation en défaut de ligand

6) La masse molaire du sulfate de cuivre pentahydraté est $M = 249,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Lorsqu'une mole de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se dissout, une mole d'ions Cu^{2+} est libérée, donc :

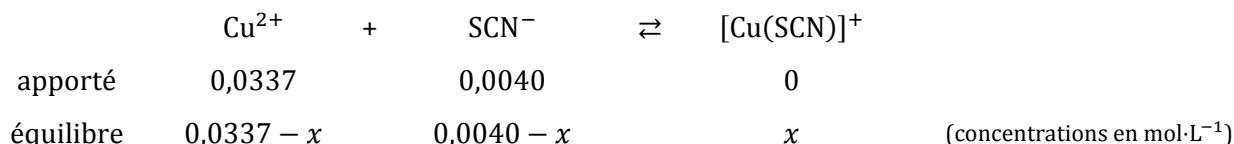
$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m}{MV} = 0,0337 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
--

Une mole de KSCN libère une mole d'ions K^+ et d'ions SCN^- en se dissolvant, on a donc simplement :

$C_{\text{SCN}^-} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{V} = 0,0040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On constate que l'ion Cu^{2+} est en large excès. La concentration apportée en ligand représente environ 10% de la concentration apportée en Cu^{2+} , si bien que si Cu^{2+} venait à se complexer totalement, il en resterait au moins 90%. La courbe 1 ne peut donc être qu'au-delà de 90% à l'équilibre, c'est-à-dire qu'on est sûr d'avoir $\text{pSCN} > 2,7$. On voit bien sur les courbes fournies que seul le complexe $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ n'est pas négligeable dans cette zone.

7) La réaction de complexation à prendre en compte est donc celle qui forme $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$:



On écrit la loi de l'équilibre chimique :

$$K_{f1} = 39 = \frac{x}{(0,0337 - x)(0,0040 - x)}$$

On développe et on résout l'équation du deuxième degré qui en découle, pour trouver :

$$x = [\text{Cu}(\text{SCN})]^+ = 0,0022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le cuivre se répartit essentiellement en Cu^{2+} libres et en complexe $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$, donc :

$$\begin{aligned} \%[\text{Cu}^{2+}] &= \frac{0,0337 - x}{0,0337} \times 100 = 93\% \\ \%[\text{Cu}(\text{SCN})]^+ &= \frac{x}{0,0337} \times 100 = 7\% \end{aligned}$$

On a également $[\text{SCN}^-] = 0,0040 - x = 0,0018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'équilibre, soit $\text{pSCN} = 2,74$.

On retrouve bien les pourcentages de répartition que l'on a calculés, en se plaçant à l'abscisse $\text{pSCN} = 2,74$.

8) Les résultats précédents ne sont valides que si les concentrations des autres complexes sont négligeables. On les calcule à partir des concentrations précédentes déjà connues et des constantes successives :

$$\begin{aligned} [\text{Cu}(\text{SCN})_2] &= K_{f2} \times [\text{Cu}(\text{SCN})]^+ \times [\text{SCN}^-] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}(\text{SCN})_3]^- &= K_{f3} \times [\text{Cu}(\text{SCN})_2] \times [\text{SCN}^-] = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-} &= K_{f4} \times [\text{Cu}(\text{SCN})_3]^- \times [\text{SCN}^-] = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Ces concentrations sont bien négligeables devant celles des espèces Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ et SCN^- : on avait bien raison de ne pas tenir compte des réactions formant les complexes d'indices de coordination $i = 2, 3$ et 4 .

Exercice II : Propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone

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

1) Dans l'eau pure, le seul équilibre que l'on peut écrire est l'autoprotolyse de l'eau :



Cette réaction est très peu avancée : l'eau se dissocie très peu.

Par bilan de matière immédiat, cette réaction crée des concentrations égales $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = x$, que l'on détermine par la constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{x \times x}{1^2} \Rightarrow x = \sqrt{K_e} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'où :

$$\text{pH} = -\log x = 7,0$$

2) Il suffit d'appliquer la donnée de l'énoncé : « une solution aqueuse saturée en dioxyde de carbone sous la pression partielle P_{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 $K = 0,033$. »

CO₂ étant assimilable à un gaz parfait, son activité est égale à $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$ (où $P^0 = 1 \text{ bar}$ exactement).

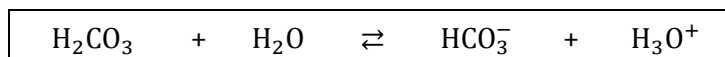
L'expression de K est donc :

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}}$$

La concentration d'équilibre de H₂CO₃ est donc directement proportionnelle à la pression partielle en CO₂ dans l'atmosphère surmontant la solution (ici constante fixée à $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$) :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K \times \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}\right) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) H₂CO₃ est un acide faible. Sa réaction sur l'eau est :



$$K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7}$$

apporté inconnu

0

0

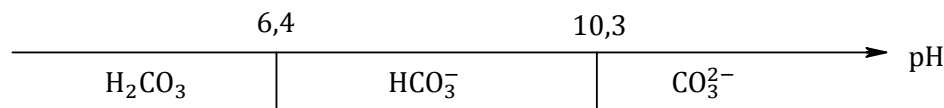
équilibre $1,0 \cdot 10^{-5}$

x

x

(concentrations en mol·L⁻¹)

La réaction précédente entraîne l'acidification du milieu, on aura donc nécessairement $\text{pH} < 7,0$ à l'équilibre. D'après le diagramme de prédominance, on en déduit que CO₃²⁻ est ultra minoritaire à l'équilibre : **il ne faut donc pas considérer la deuxième acidité de H₂CO₃.**



4) D'après la question 2), on sait qu'à l'équilibre $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Par conséquent, l'application de K_{a1} donne directement :

$$K_{a1} = \frac{x^2}{1,0 \cdot 10^{-5}}$$

On en déduit :

$$x = [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log x = 5,7$$

Espèces minoritaires :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces deux concentrations sont bien négligeables. On avait donc raison de ne considérer ni l'autoprotolyse de l'eau ni la deuxième acidité de H₂CO₃ : seule la première acidité de H₂CO₃ crée notablement les ions H₃O⁺.

5) Le dioxyde de carbone se retrouve sous trois formes dissoutes : H₂CO₃, HCO₃⁻ et CO₃²⁻. La concentration totale apportée pour obtenir l'état d'équilibre précédent est donc :

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour un litre de solution, il s'est donc dissous :

$$n = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol de CO}_2$$

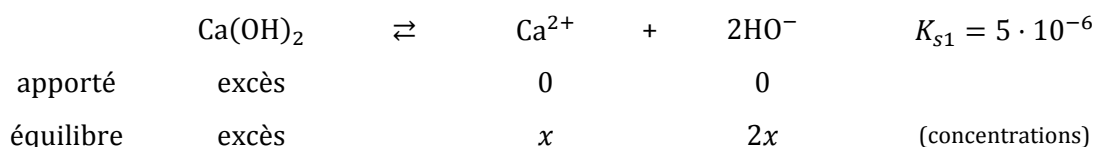
6) Les meilleurs exemples d'oxydes basiques sont les **oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux**. On peut ainsi citer Li₂O, Na₂O, MgO... En effet, ces éléments sont situés dans les deux premières colonnes du tableau périodique, donc très loin de l'oxygène qui est en colonne 16. Il sont

donc beaucoup moins électronégatifs que O : **la liaison chimique est de nature ionique dans ces oxydes**. Ainsi, leur dissolution dans l'eau conduit à la libération des ions constitutifs, et en particulier de O^{2-} , qui est une base forte (devient HO^- par réaction sur l'eau). Par exemple : $MgO + H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2HO^-$

Les oxydes acides sont des oxydes d'éléments X proches de O dans le tableau périodique, comme le carbone. La différence d'électronégativité entre X et O est alors faible et **la liaison chimique est de nature covalente**. De tels oxydes ont tendance à s'hydrater et à donner ainsi des acides, comme cet exercice l'a montré.

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

7) On écrit l'équilibre de dissolution :



Cet équilibre est atteint puisque la solution est saturée (le fait que l'on élimine le précipité par filtration ne change rien aux concentrations). On peut donc appliquer :

$$K_{s1} = x \times (2x)^2$$

... dont on tire :

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{4}} = 0,011 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [Ca^{2+}]$$

$$[HO^-] = 2x = 0,022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant celle de HO^- (on a eu raison de négliger l'autoprotolyse de l'eau), et elle permet de calculer le pH :

$$pH = -\log[H_3O^+] = 12,3$$

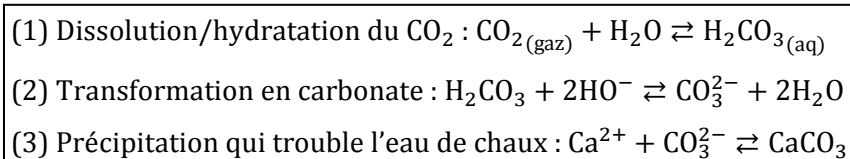
8) Comme le dioxyde de carbone est un oxyde **acide**, sa dissolution dans l'eau entraîne un **abaissement du pH**.

Par conséquent, la concentration en HO^- ne peut que diminuer, alors que $[Ca^{2+}]$ reste inchangée. Le produit $Q = [Ca^{2+}][HO^-]^2$, qui valait K_s au départ (solution saturée en $Ca(OH)_2$), ne peut donc qu'être **inférieur** à K_s , ce qui traduit le fait que **la solution ne peut pas être saturée** en $Ca(OH)_2$.

9) Dans ce milieu basique (pH un peu inférieur mais voisin de 12,3), la forme prédominante du dioxyde de carbone dissous est CO_3^{2-} (diagramme de prédominance tracé à la question 3). En présence d'ions Ca^{2+} ,

il peut se former un précipité de carbonate de calcium (calcaire) $CaCO_3$.

Les réactions à écrire sont donc successivement :



10) La précipitation se produit lorsque le K_{s2} du carbonate de calcium est juste atteint, soit :

$$K_{s2} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_{s2}}{0,011} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La quantité de matière correspondante est $n = [\text{CO}_3^{2-}] \times (100 \text{ mL}) = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$.

Comme tout le dioxyde de carbone qui se dissout se transforme en CO_3^{2-} selon la réaction (2) (à ce pH, les espèces H_2CO_3 et HCO_3^- sont négligeables), on en déduit :

Il faut dissoudre $n = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ de CO_2 pour saturer la solution en carbonate de calcium.

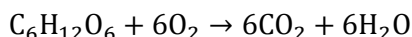
Remarque : cette quantité infime justifie que le pH reste à 12,3, puisque la quantité de HO^- consommé par la réaction (2) est alors négligeable.

11) On a montré que l'eau de chaux se troublait pour une quantité infime de dioxyde de carbone apporté. Cette propriété peut donc être utilisée pour détecter la présence de dioxyde de carbone avec une grande sensibilité.

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

12) Le terme tamponné signifie que le milieu contient l'acide et la base conjuguée d'un couple présents tous deux en concentrations importantes afin de **maintenir un pH quasi constant** (pH invariant par dilution modérée ou variant peu par ajout modéré d'acide ou de base).

Les espèces carbonées présentes dans le sang proviennent de l'activité énergétique cellulaire, qui dégrade essentiellement les sucres en dioxyde de carbone. Par exemple, à partir du glucose :



13) On donne les concentrations à l'équilibre de la base et de l'acide conjugués, il suffit donc d'appliquer K_{a1} pour trouver $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou d'appliquer directement la forme logarithmique :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{0,027}{0,0014} = 7,6(5)$$

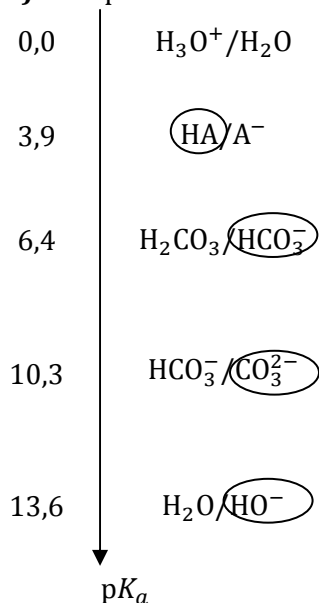
14) On applique K_{a2} , ou directement $7,6(5) = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{0,027}$, dont on tire :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant celles de H_2CO_3 et de HCO_3^- .

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ est faible par rapport à $[\text{HCO}_3^-]$, mais $[\text{CO}_3^{2-}] < \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{20}$, c'est donc bien le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ qui fixe le pH.

15) On place les différents couples acido-basiques sur une échelle de $\text{p}K_a$.



On constate que trois bases sont plus fortes que A^- et peuvent donc a priori déprotonner quantitativement l'acide lactique : HCO_3^- , CO_3^{2-} et HO^- . Or on a dit précédemment que CO_3^{2-} était en concentration négligeable ; il en va évidemment de même pour HO^- à ce pH, puisque $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10^{-7,65}} =$

$1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Seul HCO_3^- est en concentration importante et peut donc neutraliser l'acide lactique selon la réaction (T).

16) On exprime la loi de l'équilibre chimique, puis on fait apparaître les constantes connues...

$$K_T = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_{a1}}$$

$$K_T = \frac{K_a}{K_{a1}} = 321$$

$K_T \gg 1$: cette réaction est très favorable.

17) On apporte un **acide** dans le sang : le pH ne peut donc que décroître.

18) La réaction (T) étant quasi-totale, on fait un bilan de matière en la considérant comme totale pour obtenir la concentration des espèces majoritaires :

	AH	+	HCO_3^-	\rightleftharpoons	H_2CO_3	+	A^-	$K_T = 321$
apporté	0,003		0,027		0,0014		0	
si TOTALE	0		0,024		0,0044		0,003	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Plus aucune réaction très avancée ne peut alors être écrite. On suppose qu'on conserve quasiment à l'équilibre :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3] &= 0,0044 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HCO}_3^-] &= 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{A}^-] &= 0,003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On calcule alors la concentration de l'espèce minoritaire AH avec :

$$K_T = \frac{0,0044 \times 0,003}{[\text{AH}] \times 0,024} \Rightarrow [\text{AH}] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien complètement négligeable devant les trois autres. On avait donc raison de considérer la réaction comme totale et la concentration des espèces majoritaires est donc valide.

19) Les nouvelles concentrations à l'équilibre étant connues, on applique encore :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{0,024}{0,0044} = 7,1$$

Le pH a bien diminué lors de la dissolution de l'acide lactique.

20) On peut calculer que la même quantité d'acide lactique apportée dans de l'eau pure non tamponnée entraînerait un passage du pH de 7,0 à 3,2 ! Le tampon a donc joué un rôle de régulateur important. Cependant, en raison de l'apport d'acide lactique très important par rapport à la concentration d'équilibre de H_2CO_3 , la variation de pH a tout de même été de 0,4 unités, ce qui est inacceptable en milieu biologique.

Dans le corps humain, la quantité de H_2CO_3 excédentaire est éliminée par la respiration, qui expulse le dioxyde de carbone au niveau des alvéoles pulmonaires (il s'agit de l'équilibre $\text{CO}_{2(\text{gaz})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ se produisant cette fois dans le sens indirect).

Si une quantité excédentaire de HCO_3^- devait apparaître, elle serait éliminée au niveau des reins.