



Devoir surveillé de chimie n°6

Année scolaire
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

- ❖ Durée de l'épreuve : 2 heures
- ❖ Usage des calculatrices : autorisé
- ❖ Les trois exercices sont rigoureusement indépendants.

Exercice I : Équations chimiques d'oxydoréduction en solution aqueuse

Pour chacune des équations chimiques non équilibrées données dans les questions 1) et 2), on demande :

- d'identifier les deux couples Oxydant / Réducteur, en inscrivant à côté de chaque espèce le nombre d'oxydation de l'atome concerné par l'oxydoréduction ;
- d'écrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples identifiés, en équilibrant avec H^+ (question 1) ou avec HO^- (question 2) ;
- d'équilibrer l'équation chimique totale.

1) Réactions menées en milieu acide :

- $H_3AsO_4 + H_2C_2O_4 = CO_2 + HAsO_2$
- $PbO_2 + H_2O_2 = O_2 + Pb^{2+}$

2) Réactions menées en milieu basique :

- $MnO_4^- + I^- = MnO_4^{2-} + IO_3^-$
- $Cl_2 = ClO^- + Cl^-$

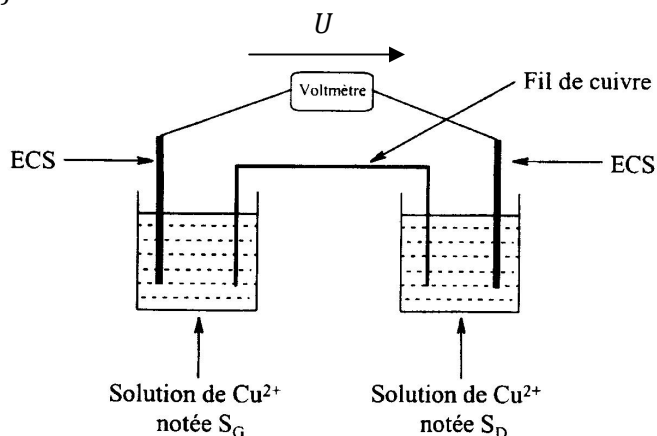
3) Comment qualifie-t-on en oxydoréduction la réaction de la question 2.b) dans le sens direct (sens 1) et dans le sens indirect (sens 2) ?

À votre connaissance, quel est le sens favorisé en milieu basique ? Quel est l'intérêt de cette réaction ?

4) Étudier la géométrie de l'ion permanganate MnO_4^- par la méthode VSEPR.
On rappelle que le manganèse a sept électrons de valence.

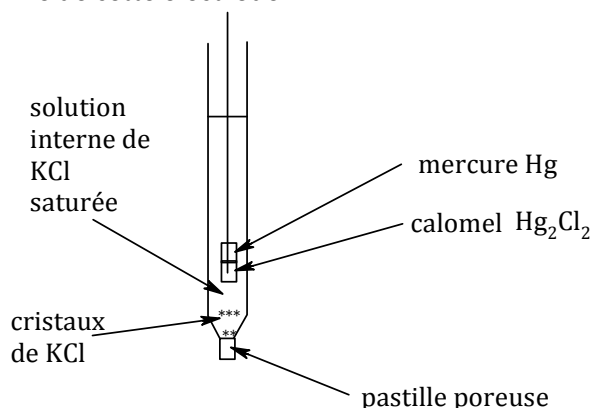
Exercice II : Étude d'un complexe du cuivre (II)

On réalise le montage (M) suivant :



Dans le montage (M), le sigle ECS désigne l'électrode de référence au calomel, ou « Électrode au Calomel Saturée en KCl ».

On rappelle le schéma simplifié de cette électrode.



La solution interne à l'ECS est une solution de chlorure de potassium saturée (solubilité de KCl environ $3,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; solubilité du calomel négligeable).

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation des atomes dans le calomel (solide Hg_2Cl_2) et dans le mercure liquide. En déduire que le calomel et le mercure forment un couple d'oxydoréduction dont on précisera l'oxydant et le réducteur et dont on écrira la demi-équation électronique.
- 2) Exprimer le potentiel d'électrode de l'ECS avec la formule de Nernst et expliquer pourquoi ce potentiel d'électrode est constant, c'est-à-dire que l'ECS est une électrode de référence (à température fixée).
- 3) Établir que la différence de potentiel mesurée aux bornes du voltmètre du montage (M) a pour expression :

$$U = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_G}{[\text{Cu}^{2+}]_D}$$

... où $[\text{Cu}^{2+}]_G$ et $[\text{Cu}^{2+}]_D$ désignent les concentrations de l'ion Cu^{2+} dans les solutions S_G et S_D .

Le compartiment de droite du montage (M) est constitué en mélangeant 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 20 mL d'une solution d'ammoniac à $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; le compartiment de gauche est obtenu en mélangeant 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 20 mL d'une solution d'ammoniac à $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La différence de potentiel, mesurée à 18°C , vaut alors $U = +0,035 \text{ V}$.

Cette différence de potentiel est interprétée par la formation d'un complexe très stable, de formule $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$.

- 4) Écrire l'équation chimique de la réaction de formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ et exprimer la constante de formation β avec la loi de l'équilibre chimique (loi de Guldberg et Waage).
- 5) En précisant les approximations effectuées, déterminer la valeur de x .

Le même montage (M) est repris, à la même température de 18°C , mais le compartiment de droite est maintenant constitué en mélangeant 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 20 mL d'une solution d'ammoniac à $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; le compartiment de gauche est obtenu en mélangeant 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 20 mL d'eau distillée.

La valeur de la différence de potentiel est alors de $U = +0,359 \text{ V}$.

- 6) En déduire la valeur de la constante de formation du complexe β .

Données :

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

On assimilera activité et concentration pour toutes les espèces dissoutes de l'exercice.

Exercice III : Séparation du cuivre et du zinc d'un laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc dont les propriétés physiques dépendent fortement de sa composition. Les laitons simples ne contiennent que du cuivre et du zinc. L'ajout de zinc abaisse la température du point de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique mais en augmente la dureté et la résistance mécanique. Le laiton étant très facile à usiner, il est utilisé pour la fabrication d'instruments de précision, d'instruments de musique, de robinetterie, de serrurerie...

Dans ce problème, nous aborderons l'oxydation d'un laiton simple par l'acide nitrique concentré, ce qui permettra de déterminer la composition de l'alliage étudié. Nous étudierons alors la séparation, par précipitation sous forme de sulfure, des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} obtenus lors de l'oxydation.

Données communes à l'ensemble du problème :

Masse molaire de Zn : $65,390 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de Cu : $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans l'écriture de la formule du laiton Zn_xCu_y : $x + y = 1$

Une espèce A est notée A_s à l'état solide, A_g à l'état gazeux et A en solution aqueuse.

Partie A : OXYDATION D'UN LAITON

Données spécifiques à la partie A :

Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront apparaître ni H^+ ni HO^-).

$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s) = 0,35 \text{ V (E.S.H.)}$

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s) = -0,76 \text{ V (E.S.H.)}$

$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_g) = 0,96 \text{ V (E.S.H.)}$

Masse volumique à 25°C de la solution d'acide nitrique à 65 % massique : $\rho = 1,40 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort.

Masse molaire de l'acide nitrique : $63,013 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le laiton est un alliage métallique contenant du zinc et du cuivre. Il est oxydé par une solution d'acide nitrique pour donner une solution contenant des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Le dosage du cuivre et du zinc présents dans la solution permettra de déterminer la composition du laiton.

- 1) Écrire les demi-équations électroniques pour les couples :
 - a) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$
 - b) $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s$
 - c) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_g$
- 2) D'après les valeurs des potentiels standard fournies, dire pourquoi l'acide nitrique est a priori un bon choix pour oxyder le laiton.
- 3) Écrire la demi-équation électronique d'oxydation d'une mole de laiton Zn_xCu_y en Zn^{2+} et Cu^{2+} .
- 4) En déduire l'équation bilan traduisant l'oxydation du laiton par les ions nitrate NO_3^- .
- 5) Donner l'expression littérale, en fonction de x , de la masse molaire (M) du laiton Zn_xCu_y .

On verse, à 25°C , 5,00 mL de solution d'acide nitrique à 65% massique dans un bécher contenant $m = 1,5484 \text{ g}$ de laiton. Après réaction et disparition du laiton, on introduit lentement la solution dans une fiole jaugée de volume $V = 0,500 \text{ L}$ contenant de l'eau puis on ajuste au trait de jauge avec de l'eau. Lors de cette expérience, on observe le dégagement gazeux du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en NO_2 au contact de l'air.

- 6) Calculer la quantité de matière d'acide nitrique introduite dans le bécher.
- 7) En considérant (pour cette question seulement) que $x = 0,5$, calculer les concentrations molaires en Cu^{2+} , Zn^{2+} , NO_3^- et H_3O^+ pour la solution contenue dans la fiole.

Partie B : DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN LAITON

Pour déterminer la composition d'un laiton, le cuivre présent dans la solution obtenue lors de l'oxydation d'une masse $m = 1,5484$ g de laiton (opération décrite dans la partie A) est dosé par spectrophotométrie visible en mesurant l'absorbance A de la solution. Pour ce dosage, la droite d'étalonnage $A = f([\text{Cu}^{2+}])$ est donnée figure 1.

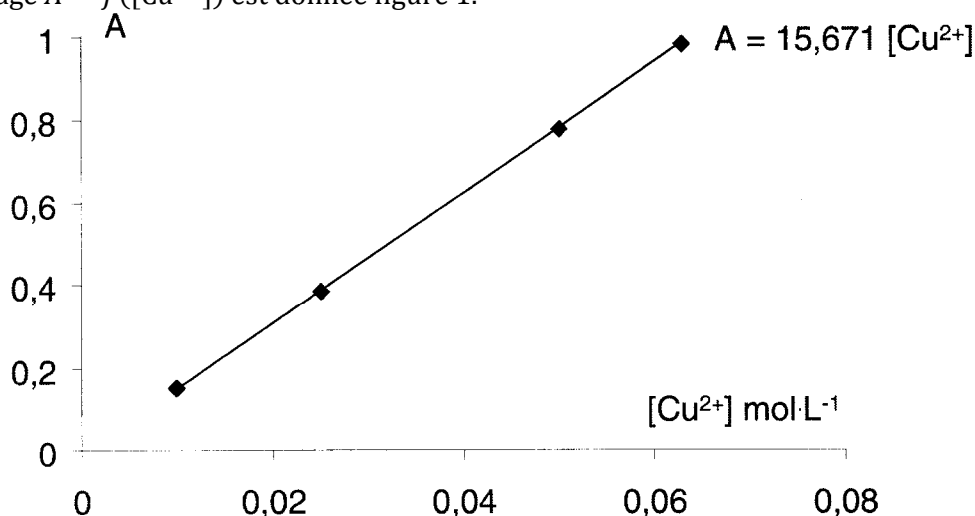


Figure 1 : Absorbance mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 811$ nm à 25°C dans une solution d'acide nitrique.

- 8) L'absorbance de la solution obtenue lors de l'oxydation du laiton est $A = 0,486$. En déduire le pourcentage massique de cuivre dans le laiton.
- 9) Calculer la valeur numérique « x » de la formule du laiton Zn_xCu_y oxydé dans cette partie B.

Partie C : SÉPARATION DU CUIVRE ET DU ZINC

Données spécifiques à la partie C :

L'activité d'une espèce en solution aqueuse sera assimilée au rapport entre sa concentration et la concentration de référence $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Anion sulfure : S^{2-}

$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$

$\text{p}K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9$

$\text{p}K_s(\text{ZnS}_s) = 23,8$

$\text{p}K_s(\text{CuS}_s) = 35,2$

Le nitrate de cuivre et le nitrate de zinc sont solubles dans l'eau.

L'objectif est de déterminer si une séparation du cuivre et du zinc est possible en précipitant sélectivement un des deux sulfures. La solution étudiée est une solution de nitrate de cuivre et de nitrate de zinc, tous les deux à la concentration molaire $C = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acide nitrique à $\text{pH} = 0,5$. Cette solution est saturée en sulfure d'hydrogène de telle sorte que la concentration en sulfure d'hydrogène $[\text{H}_2\text{S}]$ soit toujours égale à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 10) Identifier les espèces soufrées susceptibles d'être présentes en solution aqueuse et tracer leur diagramme de prédominance en fonction du pH.
- 11) Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de précipitation du sulfure de zinc.
- 12) Quelle condition doit vérifier la concentration molaire $[\text{S}^{2-}]$ pour ne pas observer la précipitation du sulfure de zinc ?
- 13) En déduire le domaine de pH pour lequel il n'y a pas précipitation du sulfure de zinc.
- 14) Pour la solution étudiée, la séparation est-elle possible ? Justifier votre réponse.