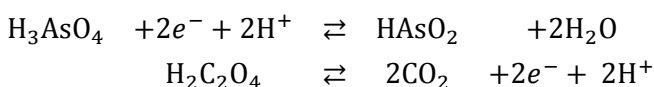


Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

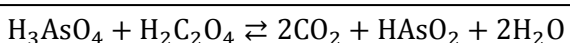
Exercice I : Équations chimiques d'oxydoréduction en solution aqueuse

1) Réactions menées en milieu acide :

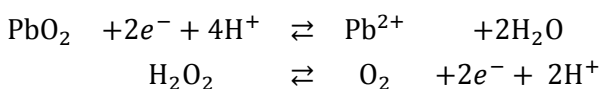
a) Couple $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$: **As(+V)/As(+III)** et couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: **C(+IV)/C(+III)**



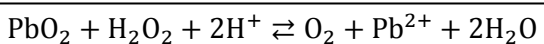
BILAN :



b) Couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$: **Pb(+IV)/Pb(+II)** et couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: **O(0)/O(-I)**

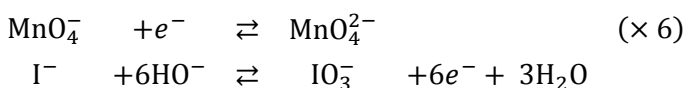


BILAN :

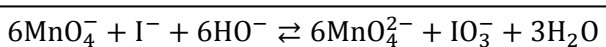


2) Réactions menées en milieu basique :

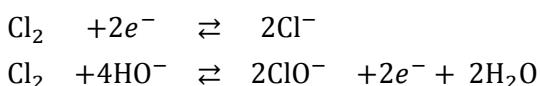
a) Couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$: **Mn(+VII)/Mn(+VI)** et couple IO_3^-/I^- : **I(+V)/I(-I)**



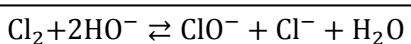
BILAN :



b) Couple Cl_2/Cl^- : **Cl(0)/Cl(-I)** et couple ClO^-/Cl_2 : **Cl(+I)/Cl(0)**



BILAN :



3) Dans le sens 1, il y a décomposition de chlore de *n. o.*=0 en chlore +I et chlore -I : c'est une **dismutation**.

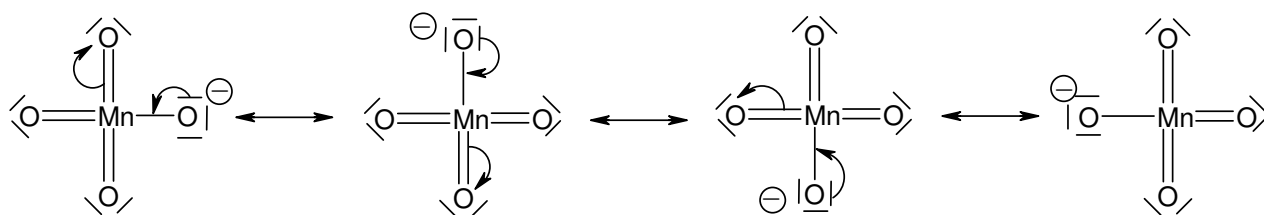
Dans le sens 2, c'est le contraire : réaction de **médiamutation**.

En milieu basique, le sens 1 est favorisé : le dichlore dissous dans une solution de soude se dismute quasi-totalement en ions hypochlorite et chlorure. On obtient une solution appelée couramment **eau**

de javel, dont l'ion oxydant est ClO^- .

L'eau de javel n'émet pas de gaz nocif, le chlore y étant dissous sous forme d'ions, alors que l'eau de chlore libère dans l'atmosphère du gaz Cl_2 , extrêmement toxique.

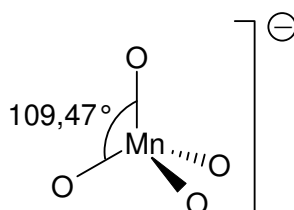
4) On écrit tout d'abord l'ion permanganate avec la méthode de Lewis. On constate qu'il faut écrire 4 formes mésomères équivalentes :



Il y a quatre atomes liés à l'atome central et pas de doublet non liant : le type VSEPR est AX_4E_0 .

L'ion est donc un **tétraèdre régulier**.

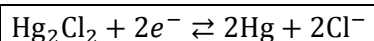
Les angles valent tous exactement $109,47^\circ$ et toutes les liaisons $\text{Mn} - \text{O}$ ont la même longueur, car toutes les liaisons sont équivalentes dans l'hybride de résonance.



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

1) Le chlore étant un halogène, il est plus électronégatif que le mercure. On lui attribue donc son nombre d'oxydation minimal : $-I$. Le calomel Hg_2Cl_2 étant neutre, on en déduit : $n. o. (\text{Hg}) = +I$. Dans le corps pur mercure liquide, $n. o. (\text{Hg}) = 0$.

Comme le mercure possède un nombre d'oxydation plus élevé dans le calomel que dans le métal pur, on en déduit que $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ est un couple d'oxydoréduction du mercure, dont le calomel est l'oxydant et le mercure le réducteur.



Attention de bien équilibrer en élément chlore avec Cl^- . Le chlore ne doit pas changer de nombre d'oxydation ! Cl^- est bien la forme sous laquelle on trouve le chlore dans la solution de l'ECS (solution de KCl saturée).

2) Les activités du calomel et du mercure sont égales à 1 car il s'agit de corps purs condensés, d'où :

$$E_{ECS} = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

D'après l'expression précédente, on en déduit que E_{ECS} est une **constante** (donc que l'ECS est une électrode de **référence**) à deux conditions :

- température fixée : le terme en T est ainsi constant, ainsi que $E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$;
- activité des ions chlorure constante. Ceci est assuré par le fait que la solution interne est une solution de KCl saturée. On a donc $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = Cte = 3,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $a_{\text{Cl}^-} = Cte$ également.

La présence de cristaux de KCl dans l'électrode assure que la solution interne reste bien saturée. Leur dissolution permet ainsi de compenser, l'éventuelle diffusion d'ions qui se produit à travers la pastille poreuse lorsqu'on plonge l'ECS dans une solution extérieure.

3) Il faut bien voir que le montage (M) n'est pas une pile, mais est constitué de **deux piles en série**.

En effet, le fil de cuivre est à la fois l'électrode de droite de la pile de gauche, l'électrode de gauche de la pile de droite et le fil conducteur entre ces deux électrodes !

Ainsi, la ddp U mesurée par le voltmètre est la somme des f.é.m. de ces deux piles, soit :

$$U = E_{pileG} + E_{pileD}$$

La f.é.m. d'une pile est la différence des potentiels de Nernst des électrodes, donc :

$$U = (E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})_G - E_{ECS}) + (E_{ECS} - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})_D)$$

$$U = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})_G - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})_D$$

On applique la formule de Nernst au couple Cu^{2+}/Cu : $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$ dans chaque solution, et on trouve bien l'expression demandée :

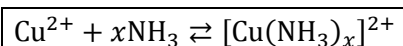
$$U = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_G}{[\text{Cu}^{2+}]_D}$$

4) Concentrations apportées :

$$\text{Solution } S_D : C_{\text{Cu}^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + C_{\text{NH}_3} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{Solution } S_G : C_{\text{Cu}^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + C_{\text{NH}_3} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Réaction de formation globale du complexe :



Cette réaction a pour constante d'équilibre :

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^x}$$

5) On remarque tout d'abord que dans chaque compartiment, **l'ammoniac est introduit en très large excès**. L'avancement volumique de la réaction de complexation est au maximum de $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est complètement négligeable devant la concentration apportée d'ammoniac (même en multipliant cet avancement par x , qui ne peut raisonnablement être supérieur à 6).

Conclusion : on conserve à l'équilibre $[\text{NH}_3]_D \approx 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3]_G \approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'énoncé signalant que le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ est « très stable », on peut faire l'hypothèse que **la réaction de complexation est quasi-totale**. On en déduit donc qu'à l'équilibre, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+} \approx 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans chaque compartiment.

Il reste alors dans chaque compartiment une concentration résiduelle infime d'ions Cu^{2+} libres, que l'on peut noter ϵ_D et ϵ_G dans les solutions respectives S_D et S_G .

On lie alors les différentes concentrations avec la constante β , c'est-à-dire la loi de Guldberg et Waage dans chaque compartiment :

$$\beta = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{\epsilon_D \cdot 2,0^x} \text{ et } \beta = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{\epsilon_G \cdot 1,0^x}$$

... dont on tire :

$$\frac{\epsilon_G}{\epsilon_D} = 2^x$$

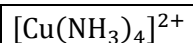
D'après la relation de la question 3, on en déduit :

$$U = \frac{RT}{2F} \ln 2^x = \frac{RTx \ln 2}{2F}$$

La température étant de $T = 2773 + 18 = 291 \text{ K}$, on peut alors trouver x :

$$x = \frac{2FU}{RT \ln 2} = 4,03 \approx 4$$

Le complexe de cuivre(II)-ammoniac qui se forme est donc :



Remarque : En toute rigueur, il faut vérifier que la complexation était bien quasi-totale en calculant les concentrations résiduelles ϵ_D et ϵ_G et en vérifiant qu'elles sont bien négligeables. On ne peut cependant faire cela qu'après la question suivante, quand la valeur de β aura été déterminée.

6) Concentrations apportées :

$$\text{Solution } S_D : C_{\text{Cu}^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + C_{\text{NH}_3} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{Solution } S_G : C_{\text{Cu}^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On raisonne pour le compartiment de droite comme à la question précédente : l'ammoniac est en grand excès donc à l'équilibre on conserve $[\text{NH}_3]_D \approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La réaction de complexation est a priori quasi-totale, on trouve donc $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_D^{2+} \approx 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit la concentration résiduelle en ions Cu^{2+} :

$$[\text{Cu}^{2+}]_D = \epsilon_D = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{\beta \cdot 1,0^4} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{\beta}$$

Dans le compartiment de droite, rien ne se passe, on a naturellement $[\text{Cu}^{2+}]_G = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

D'où la d.d.p. aux bornes du montage (M) :

$$U = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\epsilon_D}{[\text{Cu}^{2+}]_G} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\beta}$$

On peut alors en déduire :

$$\boxed{\beta = \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) = 2,8 \cdot 10^{12}}$$

On peut alors valider l'hypothèse :

$$\epsilon_D = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{\beta} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

...qui est bien complètement négligeable devant $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On avait bien raison de considérer la réaction de complexation comme quasi-totale.

On peut maintenant vérifier aussi la même hypothèse faite à la question 5. On avait :

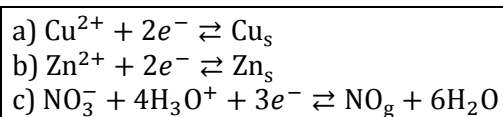
$$\epsilon_G = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{\beta} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } \epsilon_D = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{\beta \times 2^4} = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

...valeurs qui sont bien négligeables devant $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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

Partie A : OXYDATION D'UN LAITON

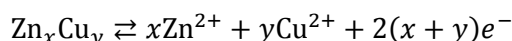
1) Demi-équations électroniques :



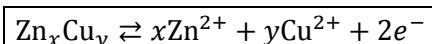
2) $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_g)$, potentiel standard à pH = 0 du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_g$, est nettement supérieur aux autres potentiels standard (Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu), avec un écart supérieur à 0,6 V. L'acide nitrique est donc un **bien meilleur oxydant** que Zn^{2+} et Cu^{2+} .

L'acide nitrique est donc a priori un bon choix pour oxyder le laiton, qui est alliage de zinc et de cuivre.

3) L'équation demandée est :

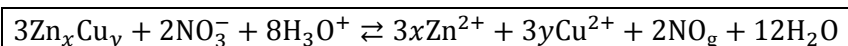


Sachant que $x + y = 1$, on trouve :



Remarque : Au lieu de demander l'équation pour « une mole » de laiton, l'énoncé aurait dû dire « avec un nombre stœchiométrique de 1 » pour le laiton.

4) On additionne la demi-équation électronique précédente multipliée par 3 et la demi-équation électronique de la question 1c) multipliée par 2 afin d'éliminer les électrons :



5) La masse molaire du laiton Zn_xCu_y est :

$$M = xM(\text{Zn}) + yM(\text{Cu})$$

L'énoncé demande M en fonction de x , donc on remplace y par $1 - x$:

$$\boxed{M = M(\text{Cu}) + x(M(\text{Zn}) - M(\text{Cu}))}$$

6) La masse d'acide nitrique apportée représente 65% de la masse de la solution d'acide concentrée, dont la densité est ρ :

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{65}{100}(\rho \times 5,00 \text{ mL})$$

En divisant par la masse molaire, on trouve la quantité de matière :

$$n_{\text{HNO}_3} = \left(\frac{m_{\text{HNO}_3}}{M(\text{HNO}_3)} \right) = \frac{65}{100} \frac{\rho \times 5,00 \text{ mL}}{M(\text{HNO}_3)}$$

$$\boxed{n_{\text{HNO}_3} = 0,0722 \text{ mol}}$$

Comme l'acide nitrique est un acide fort, la molécule HNO_3 n'existe pas après dissolution et cela revient donc à apporter les ions :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0722 \text{ mol} = n_1$$

$$n_{\text{NO}_3^-} = 0,0722 \text{ mol} = n_1$$

7) Dans le cas où $x = 0,5$, la masse molaire du laiton est $M = M(\text{Cu}) + 0,5(M(\text{Zn}) - M(\text{Cu})) = 64,468 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On peut donc calculer la quantité apportée de laiton :

$$n_{\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}} = n_0 = \frac{m}{M} = 0,0240 \text{ mol}$$

Inutile de donner plus de chiffres significatifs pour cette question, par cohérence avec la précision sur la quantité d'acide nitrique, avec laquelle on va faire le bilan de matière.

Il reste donc à faire le bilan de matière de la réaction d'oxydation écrite à la question 4, sachant qu'elle est **rigoureusement totale** puisque le laiton, qui est un solide, disparaît totalement.

	$3\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$	$+2\text{NO}_3^-$	$+8\text{H}_3\text{O}^+$	\rightleftharpoons	$1,5\text{Zn}^{2+}$	$+1,5\text{Cu}^{2+}$	$+2\text{NO}_g$	$+12\text{H}_2\text{O}$
apporté	n_0	n_1	n_1		0	0	0	solvant
BILAN	0	$n_1 - \frac{2}{3}n_0$	$n_1 - \frac{8}{3}n_0$		$\frac{n_0}{2}$	$\frac{n_0}{2}$	$\frac{2}{3}n_0$	solvant

On demande les concentrations dans la fiole, dont le volume total après ajout d'eau distillée jusqu'au trait de jauge est de $V_f = 500 \text{ mL}$:

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = \frac{n_0}{2V_f} = 0,0240 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{n_1 - \frac{2}{3}n_0}{V_f} = 0,1124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_1 - \frac{8}{3}n_0}{V_f} = 0,0164 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Partie B : DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN LAITON

8) On utilise l'équation de la droite d'étalonnage fournie (dont le nombre de chiffres significatifs fournis ne semble pas très plausible, à moins que chaque point de la droite d'étalonnage ait été mesuré avec une précision remarquable !), ce qui permet d'obtenir :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{A}{15,671 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,0310 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En multipliant par le volume de la fiole $V_f = 500 \text{ mL}$ et par la masse molaire du cuivre, on obtient la masse de cuivre m_{Cu} qu'il y avait dans le morceau de laiton oxydé. Celui-ci ayant une masse m , la teneur **massique** de cuivre dans le laiton est :

$$t_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]V_f M(\text{Cu})}{m} = 0,636 = 63,6\%$$

9) On veut maintenant la composition **molaire** du laiton. Pour cela, on exprime qu'une mole de laiton a une masse $M = M(\text{Cu}) + x(M(\text{Zn}) - M(\text{Cu}))$ et contient une masse de cuivre de $(1 - x)M(\text{Cu})$. La teneur massique que l'on a calculée précédemment peut donc s'écrire :

$$t_{\text{Cu}} = \frac{(1 - x)M(\text{Cu})}{M(\text{Cu}) + x(M(\text{Zn}) - M(\text{Cu}))}$$

On peut alors en déduire x et on trouve :

$$x = \frac{1 - t_{\text{Cu}}}{1 + t_{\text{Cu}} \left(\frac{M(\text{Zn})}{M(\text{Cu})} - 1 \right)} = 0,357$$

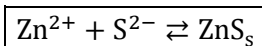
Le laiton étudié a pour formule $\text{Zn}_{0,357}\text{Cu}_{0,643}$.

Partie C : SÉPARATION DU CUIVRE ET DU ZINC

10) Les espèces soufrées susceptibles d'être dissoutes dans la solution aqueuse sont H_2S , HS^- et S^{2-} , que l'on place sur un diagramme de prédominance acido-basique en utilisant les $\text{p}K_a$ fournis :

0,5	7,0	12,9	pH
H_2S	HS^-	S^{2-}	→

11) La précipitation du sulfure de zinc s'écrit :



12) Pour qu'un précipité soit absent, il faut que le quotient réactionnel de la réaction de dissolution (l'inverse de la réaction écrite à la question 11) soit inférieur au produit de solubilité K_s :

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_s$$

S'il n'y a pas eu précipitation, la concentration de Zn^{2+} est égale à la concentration apportée C indiquée dans l'énoncé, donc :

$$[\text{S}^{2-}] < \frac{K_s}{C} = \frac{10^{-\text{p}K_s}}{C} = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

C'est une concentration infime ! Pour ne pas qu'elle soit dépassée, il faut qu'on se situe très loin du domaine de prédominance de S^{2-} dans le diagramme du 1), c'est-à-dire à un pH très faible... ce qu'on

va voir à la question suivante.

13) L'énoncé indique que la solution est saturée en H_2S , c'est-à-dire que la solution est en équilibre avec une atmosphère contenant ce gaz, ce qui maintient une concentration $[\text{H}_2\text{S}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il faut donc relier cette concentration connue à celle de S^{2-} en utilisant les K_a . En notant K_{a1} et K_{a2} les deux K_a successifs de H_2S , on trouve :

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}}$$

On a montré qu'il fallait conserver $[\text{S}^{2-}] < \frac{K_s}{C}$ pour éviter la précipitation, soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]C}{K_s}}$$

Finalement, il faut vérifier :

$$\text{pH} < \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_s - \log[\text{H}_2\text{S}] - \log C) = 0,55$$

14) La solution étudiée a un pH de 0,5. On est donc juste sous la limite permettant d'éviter la précipitation de ZnS . La concentration de S^{2-} est très légèrement inférieure à $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Par contre, comme $K_s(\text{CuS}_s) = 10^{-35,2}$ est très inférieur au K_s de ZnS_s , et que la concentration en Cu^{2+} apportée est aussi de C , il est clair que la saturation en CuS est dépassée !

On peut calculer $[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] \approx 10^{-24} \gg K_s(\text{CuS}_s) = 10^{-35,2}$.

Un abondant précipité de CuS se forme à $\text{pH} = 0,5$ alors que ZnS reste totalement dissous

On peut récupérer ce précipité CuS par filtration ou centrifugation. La solution restante ne contient alors pratiquement plus que Zn^{2+} . On peut alors augmenter le pH pour faire précipiter ZnS à son tour...