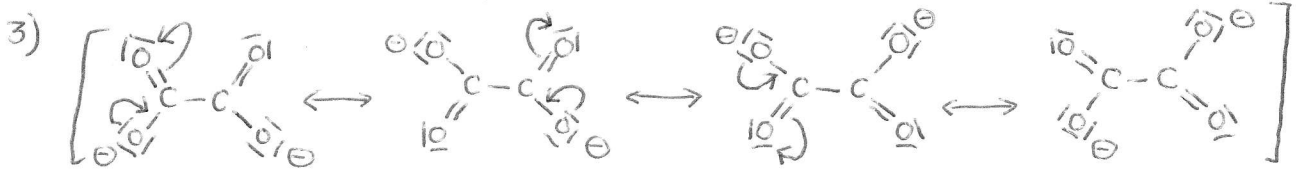
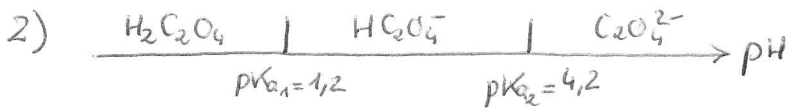


# Corrigé Devoir Surveillé 8

## Chimie Inorganique

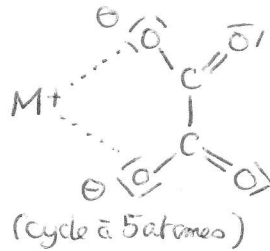
1) Acide éthanedioïque



4 Formules méromères de même représentativité. les 4 liaisons CO sont de même longueur, intermédiaire entre une C=O et une C-O ( $\ell_{\text{C}=\text{O}} < \ell_{\text{C-O}} < \ell_{\text{C-O}}$ )

4) un ligand est bidenté s'il peut se lier simultanément par le biais de deux atomes (bases de Lewis) à un ion central (acide de Lewis)

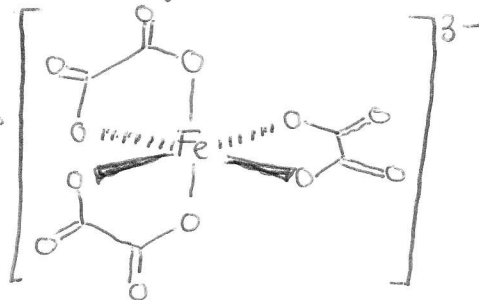
Ici:



en possible : liaison de coordination (avec une des formules méromères du ligand)



Fe lié à 6 atomes d'oxygène : environnement  $\text{AX}_6\text{E}_0$



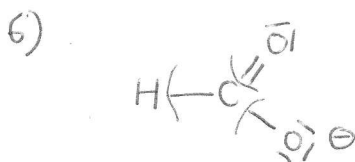
Remarque : ce complexe est chiral.

les atomes d'oxygène d'un même ligand sur des sommets adjacents (trop forte tensions dans le cas contraire)

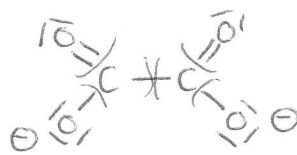
### Partie A.

5) C :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . D'après la règle de Hund, il y a 2e<sup>-</sup> célibataires des les OA 2p (de manière à avoir un spin maximal) :  $2p \uparrow \uparrow \_$  par exemple l'atome de carbone a 4 e<sup>-</sup> de valence.

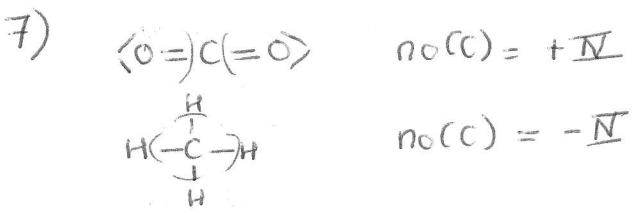
On peut envisager de faire perdre ces 4e<sup>-</sup> de valence ( $\text{no} = +\text{IV}$ ) et il aura alors la configuration électronique du gaz noble qui le précède (He) ou au contraire de les en ajouter 4 ( $\text{no} = -\text{IV}$ ) et il aura alors la configuration électronique du gaz noble qui le suit (Ne).



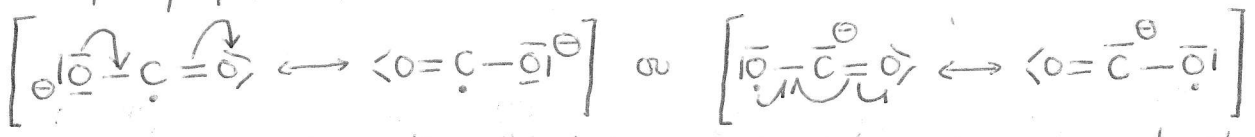
C : 2e<sup>-</sup> attribués  
 $\text{no}(\text{C}) = +\text{II}$



C : 1e<sup>-</sup> attribué  
 $\text{no}(\text{C}) = +\text{III}$

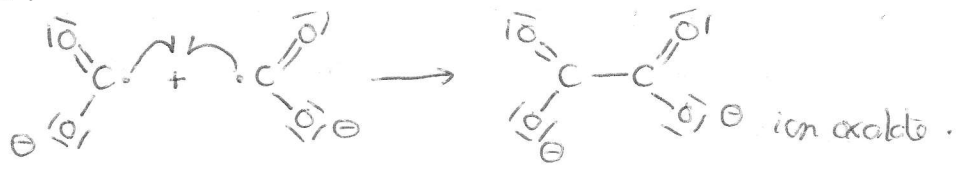


8) On peut proposer

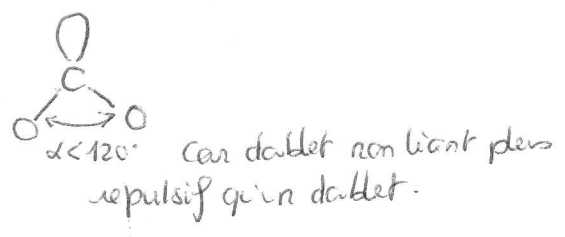
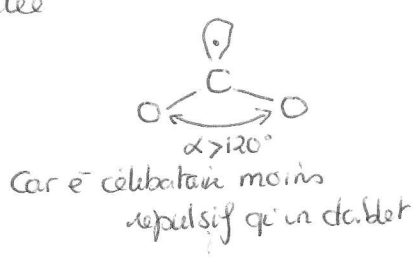


Selon que l'on positionne l'e<sup>-</sup> célibataire sur l'atome de carbone ou sur les atomes d'oxygène.

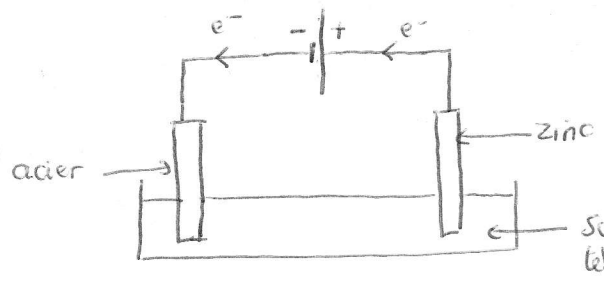
lorsque l'e<sup>-</sup> célibataire est positionné sur l'atome de carbone, si 2 radicaux anions se rencontrent:



Quelle que soit la structure de l'anion radical  $\text{CO}_2^{\ominus}$ , on peut prévoir une géométrie courbée



9)

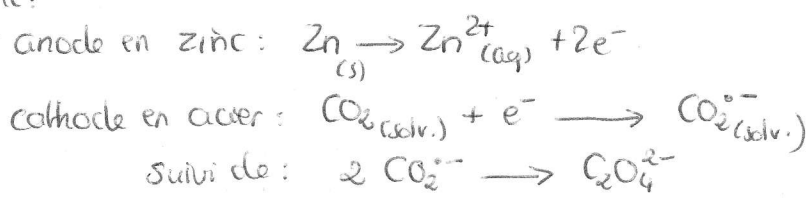


les 2 électrodes plongent dans la même solution. Pas de jonction nécessaire.

Solvant DMF qui contient du perchlorate de tétrabutylammonium (ions)

D'après l'énoncé : les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ne peuvent être obtenus que par oxydation du zinc

On a donc:

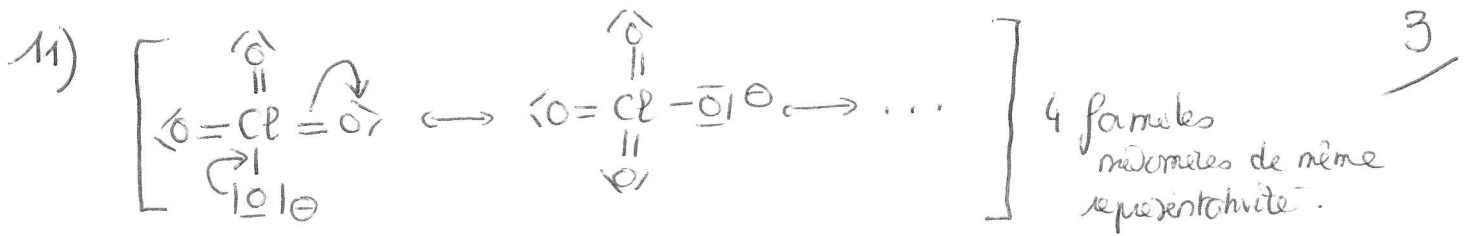


Au final, on peut donc écrire

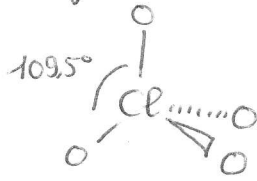


10) le perchlorate de tétrabutylammonium ne réagit pas au cours de l'électrolyse. Ce sont "juste" des ions qui vont augmenter la conductivité de la solution (porteurs de charge) et permettre le passage du courant.

Note: tétrabutylammonium  $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$



L'ion  $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  a la géométrie:

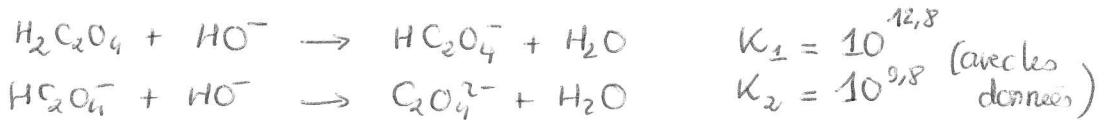


en tenant compte de 4 formes, les  
4 liaisons sont strictement équivalentes  
et les répulsions égales 2 à 2.

### Partie B.

12) Il faut 2 électrodes : 1 électrode de verre (dont le potentiel varie avec  $(\text{H}_3\text{O}^+)$ )  
et 1 électrode de référence (potentiel fixe, ECS par exemple).

13) En effectuant le titrage d'un diacide  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Il y a donc 2 réactions  
attendues



les 2 réactions sont bien quantifiées mais leur constante sont très proches  
( $\text{p}K_a$  des acides très proches) et l'on n'observe qu'un seul saut de pH  
à la fin du titrage "simultané" des 2 acides

14) En résumé, de 0 à  $V_E$ :  $(n_{\text{HO}^-})_0 \rightarrow V_E = 2 \times (n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4})_0$

$$C_{\text{HO}^-} \times V_E = 2 \times C_A V_A \quad (\text{on ne tient pas compte de l'eau distillée égale qui ne modifie pas les quantités de matière}).$$

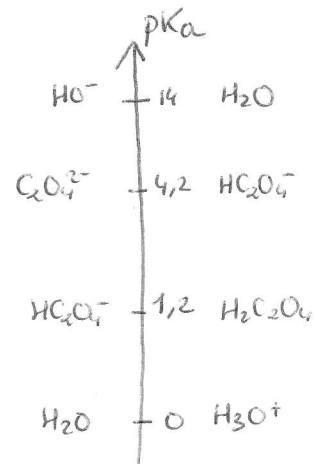
On obtient:  $C_A = \frac{1}{2} \times \frac{C_{\text{HO}^-} \times V_E}{V_A}$

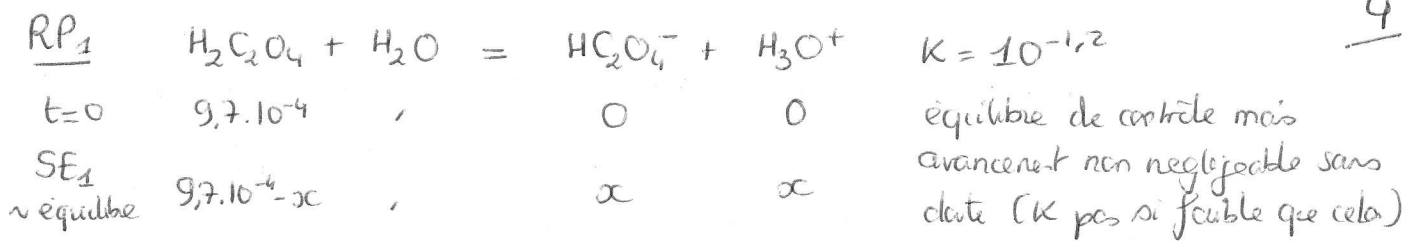
Attention:  $C_A$  est bien la concentration de la solution (A) en acide oxalique.  
 $\neq$  la concentration en acide oxalique dans le bécher (à  $v=0$  mL) après  
ajout de 90 mL d'eau

On trouve  $C_A = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

15) Tableau des concentrations

	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{HO}^-$
$t=0$ (100 mL)	$9,7 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0
$SE_{1 \sim \text{eq}}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0





$$K = \frac{x^2}{9,7 \cdot 10^{-4} - x} \xrightarrow{\text{résolution}} \begin{cases} x_1 = -6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ x_2 = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad (9,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) \end{cases}$$

Note : la réaction est presque totale avec une constante faible. Il y a déplacement de l'équilibre par forte dilution de l'acide.

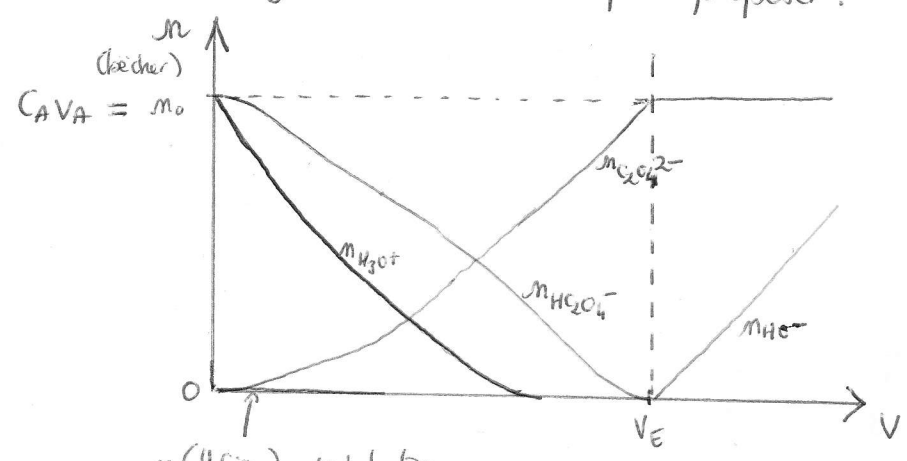
On vérifie que les réactions négligées sont bien négligeables

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [HC_2O_4^-]}{[H_3O^+]} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

les résultats sont cohérents dans l'ensemble et l'on a donc pH = 3,0 (valeur que l'on vérifie sur la courbe).

16) En tenant compte des résultats précédents (composition des le bécher à V=0ml et titrage "simultanés") on peut proposer :



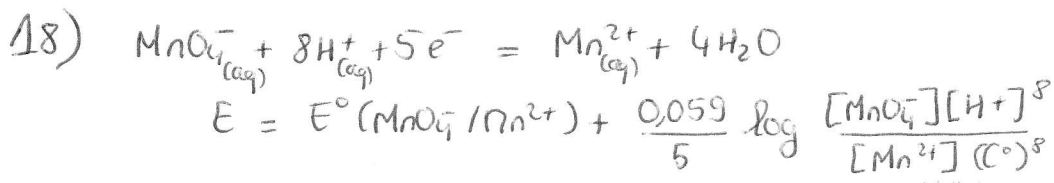
$n_{H_3O^+}$  (acide plus fort) diminue sans date plus rapidement que  $HC_2O_4^-$  même si les deux titrages se font simultanément.

$n(H_2C_2O_4)$ : fait le temps négligeable (voir aussi diagramme de prédominance et courbe de pH. Comme  $pH_{exp} > 3,0$  fait au long de titrage, en effet  $H_2C_2O_4$  est toujours en quantité négligeable)

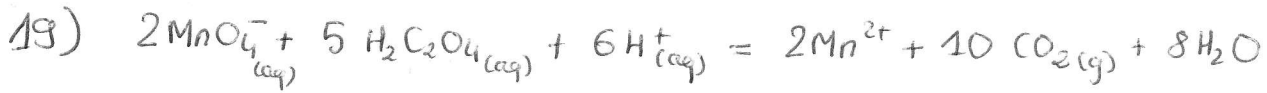
17) Z(Mn) = 25

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$  7 e<sup>-</sup> de valence. En perdant 7 e<sup>-</sup>, il acquiert la configuration électronique de gaz noble qui le précède (Ar), synonyme de stabilité.

On  $no(Mn) = +VII$  dans  $MnO_4^-$  ( $no(Mn) + 4no(O) = -1$ )



$$E = E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \text{C}^\circ \times (P^\circ)^2} \right)$$



$$K = 10^{\frac{10 \times (E^\circ(\text{MnO}_4^-) - E^\circ(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4))}{0,059}} = 10^{339}$$

La réaction, quantitative, est bien choisie pour un titrage.

20) De 0 à  $V_E$ , les ions  $\text{MnO}_4^-$  sont consommés et la solution restant incolore (si toutes les autres espèces concernées sont bien incolores). A l'équivalence, la couleur violette des ions permanganate devient persistante.

$$21) \quad \frac{(n_{\text{MnO}_4^-})_{0 \rightarrow V_E}}{2} = \frac{(n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4})_0}{5}$$

$$\text{donc } V_E = \frac{2}{5} \times \frac{C_A \times V_A}{C_{\text{MnO}_4^-}} = \underline{15,5 \text{ mL}}$$

22) Deux électrodes:

- électrode de mesure: Pt (inattaquable) car toutes les espèces redox sont en solution
- électrode de référence: ECS (électrode au calomel saturée)

23) La réaction d'oxydation de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par  $\text{MnO}_4^-$  est un peu lente ce qui explique que la décoloration n'est pas immédiate.

Si l'on chauffe, d'après la loi d'Arrhenius, la constante de la réaction augmente et la vitesse de la réaction aussi, d'où la décoloration rapide.

Les ions  $\text{Mn}^{2+}$  catalysent la réaction donc si on en ajoute dès le début, la décoloration est rapide.

La réaction de titrage est donc autocatalysée (car elle produit des ions  $\text{Mn}^{2+}$ )

Dans les conditions "habituelles" (pas de chauffage et pas d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  ajoutés)

les premières gouttes de  $\text{MnO}_4^-$  versées ne se décolorent que lentement... mais après ces débuts "difficiles" la réaction de titrage devient très rapide car il y a quelques ions  $\text{Mn}^{2+}$  (catalyseurs) dans le bécher: la décoloration des gouttes suivantes est immédiate... jusqu'à atteindre l'équivalence.