

Chimie minérale/DEUA

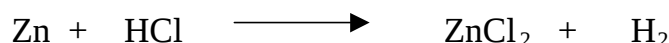
EMD₂/2004

Question de cours (4,5 points)

Nommer les complexes suivants: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$. $[\text{Co}(\text{SO}_4^{2-})(\text{NH}_3)_5]^+$.
 $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$.

Exercice I (8 points)

1. En utilisant les nombres d'oxydation, déterminer les valeurs des coefficients stœchiométriques des équations d'oxydo-réduction suivantes :



2. Le zinc et le cuivre sont-ils attaqués par une solution de HCl diluée à 25° C

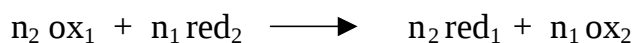
3. On réalise la pile suivante : $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$

Donner un schéma de la pile. Préciser le sens de circulation des électrons, le sens du courant, la polarité des électrodes et les demi-équations chimiques aux électrodes.

4. Ecrire la réaction globale ayant lieu lorsque la pile débite .

5. Calculer la force électromotrice de cette pile, si les concentrations des deux solutions sont initialement égales à 10^{-1} mole / l .

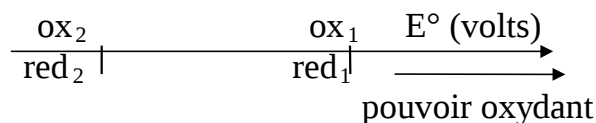
Données :



La réaction a lieu si $E_1^0 > E^0$

E_1^0 pour le couple $\text{ox}_1 / \text{red}_1$

E_2^0 pour le couple $\text{ox}_2 / \text{red}_2$



EXERCICE II (7,5 points)

Les ions Cu^{+2} réagissent avec la soude $\text{Na}(\text{OH})$ pour donner un précipité insoluble appelé hydroxyde de cuivre selon la réaction suivante :



La solubilité de l'hydroxyde de cuivre est égale à $9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$.

1. Exprimer le produit de solubilité. Dépend-il du PH ?
2. Calculer le produit de solubilité .
3. Calculer le pH de la solution saturée.
4. On ajoute à la solution contenant les ions Cu^{2+} une solution de chlorure de cuivre CuCl_2 de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/l}$. Exprimer la nouvelle solubilité s' de l'hydroxyde de cuivre dans le mélange.
5. Que devient le pH du mélange.
6. Conclusions.
7. Que faut il faire pour obtenir une redissolution de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\downarrow$

Données :

$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g}$, $M_{\text{H}} = 1 \text{ g}$.

Chimie minérale/DEUA
Correction - EMD₂/2004

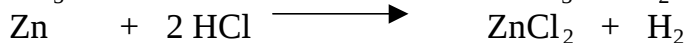
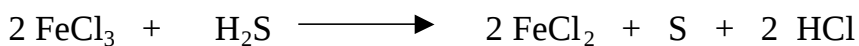
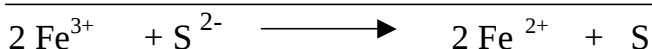
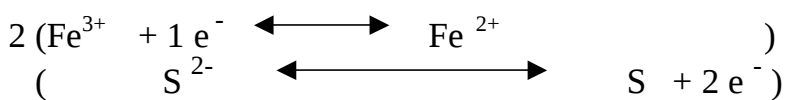
Question de cours (4,5 points)

Nomenclature des complexes suivants:

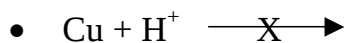
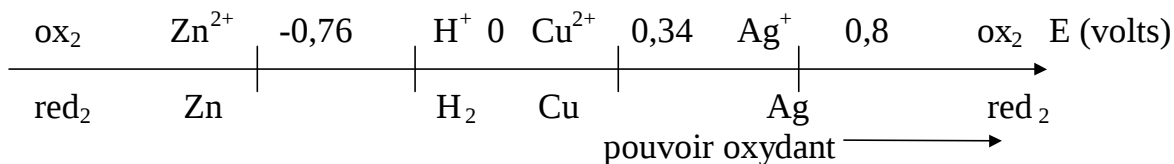
- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$: Chlorure de tri-amino éthane cobalt (III) ou Chlorure de tri-éthylènediamine cobalt (III)
- $[\text{Co}(\text{SO}_4^{2-})(\text{NH}_3)_5]^+$: Ion pentaammino-sulfato-cobalt (III).
- $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$: Tétrachlorure cobalt (II) de potassium

Exercice I (4,5 points)

1°) Equations d'oxydo-réduction équilibrées :



2°) Réactions d'oxydo-réduction



réaction ne se fait pas car $E_{\text{ox}}^0 < E_{\text{red}}^0$
 $E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 < E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ v}$

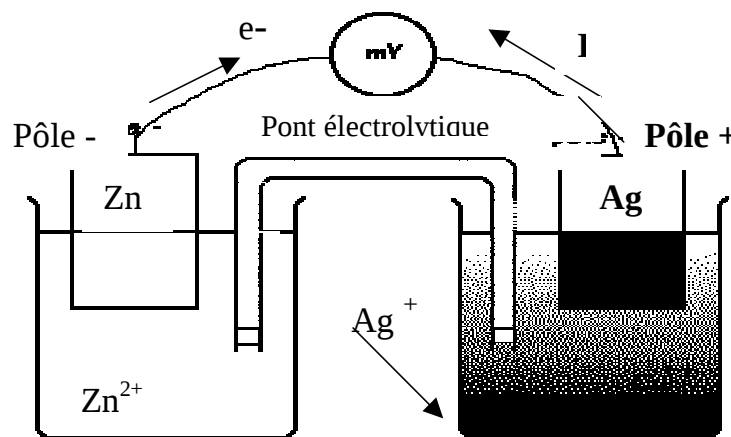
- $$\text{Zn} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \quad : \text{réaction a lieu car } E_{\text{ox}}^0 > E_{\text{red}}^0$$

$$E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 > E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ v}$$

3°) Etude de la pile

6. On réalise la pile suivante : $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$

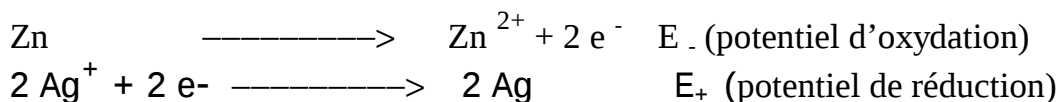
- Schéma de la pile



L'association de 2 électrodes reliées par un pont ionique constitue la pile

$E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 > E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ v}$ impose la polarité :

- Les électrons vont aller de la demi-pile au zinc vers la demi-pile d'argent.
- Par convention le courant ira de la demi-pile d'argent (siège de la réduction) vers la demi-pile au zinc (siège de l'oxydation).
- Pôle + ou cathode : demi-pile d'argent
- Pôle - ou anode : demi-pile au zinc
- demi-équations chimiques aux électrodes.



7. Réaction globale ayant lieu lorsque la pile débite .



8. Force électromotrice de cette pile, si les $C = 10^{-1} \text{ mole / l}$.

La f.e.m de cette pile est : $f.e.m = E_+ - E_-$

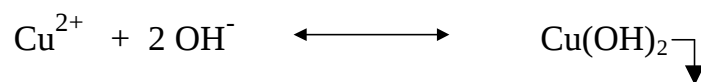
- $E_+ = E_+^0 + 0,06 \log[\text{Ag}^+]^2 = 0,80 + 0,03 \log [10^{-1}]^2 = 0,74 \text{ volt}$
- $E_- = E_-^0 + 0,06 \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,03 \log [10^{-1}] = -0,79 \text{ volt}$

$$\text{f.e.m} = 1,53 \text{ volt}$$

Lorsque la pile fonctionne : $[\text{Zn}^{++}]$ augmente. $[\text{Ag}^+]$ diminue. La FEM de cette pile diminue donc jusqu'à ce qu'elle soit nulle.

EXERCICE II (7,5 points)

1. Produit de solubilité



Soit s la solubilité: $s = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$.

Masse de $\text{Cu(OH)}_2 = 97,5 \text{ g/mol}$

$$s = \frac{9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}}{97,5 \text{ g/mol}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = s$$

$$[\text{OH}^-] = 2s$$

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4s^3$$

Le produit de solubilité dépend du pH.

2. Calcul du produit de solubilité : $K_s = 4 \cdot 10^{-21}$

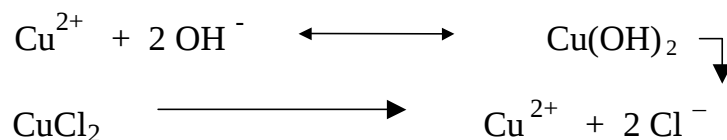
3. pH de la solution saturée

$$[\text{OH}^-] = 2s = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / 2s = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,3$$

4. Ajout de chlorure de cuivre CuCl_2 de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/l}$:

nouveau équilibre de précipitation et solution dissociée



Nouvelle solubilité

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = s' + 2C$$

$$[\text{OH}^-] = 2s'$$

$$s' \ll C \implies [\text{Cu}^{2+}] \simeq 2C.$$

$$K_s = 2C \cdot 4s'^2 = 8 \cdot 10^{-1} \cdot s'^2$$

$$s'^2 = \frac{K_s}{8 \cdot 10^{-1}} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{8 \cdot 10^{-1}} = (0,5 \cdot 10^{-20})^{1/2} = 1,414 \cdot 10^{-10}$$

5. pH de la solution en présence de chlorure de cuivre.

$$[\text{OH}^-] = 2 s' = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{2 s'} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 1,414 \cdot 10^{-10}} = 0,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,54$$

6. Conclusions

Il y a eu un effet d'ions qui a diminué la solubilité, ce qui a entraîné le milieu vers des pH plus acides.

7. Redissolution

Pour obtenir une redissolution de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\searrow$ il est nécessaire d'augmenter le pH, donc de rajouter plus de NaOH, car le cuivre en présence d'un excès d'ions OH^- forme un complexe soluble.