

CHIMIE

Quelques aspects de la chimie des métaux et de leurs ions

On s'intéresse dans cette épreuve à quelques aspects de la chimie des métaux et de leurs ions. Les quatre parties sont complètement indépendantes. De même, dans chaque partie il y a de nombreuses questions indépendantes.

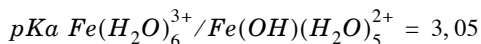
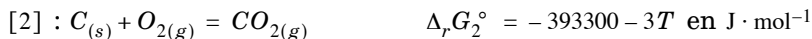
Ce sujet comporte deux annexes en fin d'énoncé, que vous devez compléter et rendre obligatoirement avec votre copie.

Données :

Données thermodynamiques à 298, 15 K .

	Zn(s)	Zn(l)	Zn(g)	ZnO(s)	O ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	6, 7	121, 4	-348, 3	0
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	41, 6	51, 3	148, 5	43, 6	205
T_{fusion} en $^\circ\text{C}$	419, 6			1975	
$T_{\text{vaporisation}}$ en $^\circ\text{C}$		907			

Oxydation du carbone :



Filière TSI

Couple	E° en volt à $pH = 0$
Cu^{3+}/Cu^{2+}	2, 3
Cu^{2+}/Cu^+	0, 17
$Cu_2O_{3(s)}/CuO_{(s)}$	2, 44

Lorsque plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée, la loi de Beer Lambert s'exprime de façon additive, en fonction des coefficients d'absorption molaires ε_i et des concentrations C_i des espèces absorbantes :

$$A(\lambda) = \sum_i \ell \varepsilon_i(\lambda) C_i \quad (\ell \text{ est la longueur de la cuve})$$

À 25° C, $(RT/F)\ln x = 0,059 \log x$

Nombre (numéro) atomique de quelques éléments : C : 6 ; N : 7 ; S : 16

Partie I - Étude de l'élément argent

I.A - L'argent naturel de numéro atomique 47 existe sous deux formes isotopiques : ^{107}Ag (51, 83) % de masse $m_1 = 106,90 \text{ uma}$ et ^{109}Ag (48, 17) % de masse $m_2 = 108,90 \text{ uma}$.

I.A.1) Rappeler la définition de l'unité de masse atomique.

I.A.2) Donner la structure du noyau de chacun de ces deux isotopes. Calculer la masse molaire atomique de l'argent naturel.

I.B - Donner la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental ; en respectant les trois règles habituelles que vous rappellerez.

À quelle période et quelle colonne de la classification périodique des éléments appartient l'argent ?

I.C - Le cuivre est situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique, donner sa configuration électronique (toujours en respectant les trois règles citées à la question I.B ; en déduire son numéro atomique.

I.D - En fait, les configurations électroniques du cuivre et de l'argent se terminent par $ns^1(n-1)d^{10}$. Justifier.

Partie II - Pyroméallurgie du zinc

Le zinc est préparé par réduction de son oxyde ZnO . On se propose d'effectuer l'étude thermodynamique de cette réaction.

II.A - Définir à une température T , l'état standard d'un composé gazeux, puis celui d'un composé solide.

II.B - Donner la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T . Donner l'équation-bilan de cette réaction (notée [1] dans le cas de la formation de l'oxyde de zinc ZnO solide rapportée à une mole de dioxygène.

II.C - Les réactions d'oxydoréduction en phase sèche peuvent être décrites au moyen de diagrammes d'Ellingham.

II.C.1) Qu'est-ce qu'un diagramme d'Ellingham ?

II.C.2) Quelle approximation doit-on faire pour justifier l'allure d'un diagramme d'Ellingham ? Nous travaillerons dans le cadre de cette approximation pour les questions suivantes.

II.D - Pour des températures variant de 300 à 2000 K, en utilisant les données, établir les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction [1], notée $\Delta_r G_1^\circ$. Préciser, pour chaque formule établie, le domaine de température dans lequel elle s'applique.

II.E - En utilisant les données concernant l'oxydation du carbone, déduire l'expression $\Delta_r G_4^\circ$ pour la réaction [4] : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)}$. Justifier qualitativement le signe de $\Delta_r S^\circ$ pour cette réaction.

II.F - En annexe (à rendre avec la copie), se trouvent représentées les fonctions $\Delta_r G_1^\circ$, $\Delta_r G_2^\circ$, $\Delta_r G_3^\circ$, $\Delta_r G_4^\circ$ en fonction de T pour un intervalle de température compris entre 300 et 2000 K sans se soucier de l'intervalle de température dans lequel est valable chaque fonction.

À l'aide des questions précédentes, identifier chaque fonction $\Delta_r G_i^\circ$ puis indiquer les domaines d'existence ou de prédominance de chaque espèce. Enfin, hachurer les parties des droites aberrantes.

II.G - On envisage la réduction de l'oxyde de zinc

- par le carbone
- par le monoxyde de carbone

Expliquer comment par simple lecture graphique, il est possible de déterminer les domaines de température dans lesquels l'oxyde de zinc est réductible par le carbone ou par le monoxyde de carbone (on supposera les constituants dans leur état standard). Dans quel état physique se trouve le zinc ? Écrire dans chaque cas l'équation-bilan de la réaction de réduction relative à une mole d'oxyde de zinc. Préciser graphiquement la température T_1 à partir de laquelle $ZnO_{(s)}$ est réductible par le carbone et la température T_2 à partir de laquelle $ZnO_{(s)}$ est réductible par le monoxyde de carbone.

Partie III - Le fer dans le vin

III.A - Calculer le pH d'une solution aqueuse d'ions fer (III) de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure.

III.B - À propos du complexe thiocyanatofer (III).

En milieu acide, les ions fer (III) forment avec les ions thiocyanate plusieurs complexes : $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$ etc... Lorsque la concentration en ions thiocyanate est très faible par rapport à celle des ions fer (III) on considérera que seul le complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ se forme.

III.B.1) Pour l'ion thiocyanate SCN^- , donner deux représentations de Lewis qui ne diffèrent que par la répartition des doublets d'électrons mais qui conservent l'enchaînement des atomes indiqué dans la formule brute. Montrer que cet ion est un ligand qui possède deux sites de coordination potentiel ; c'est ce que l'on appelle « ligand ambidentate ».

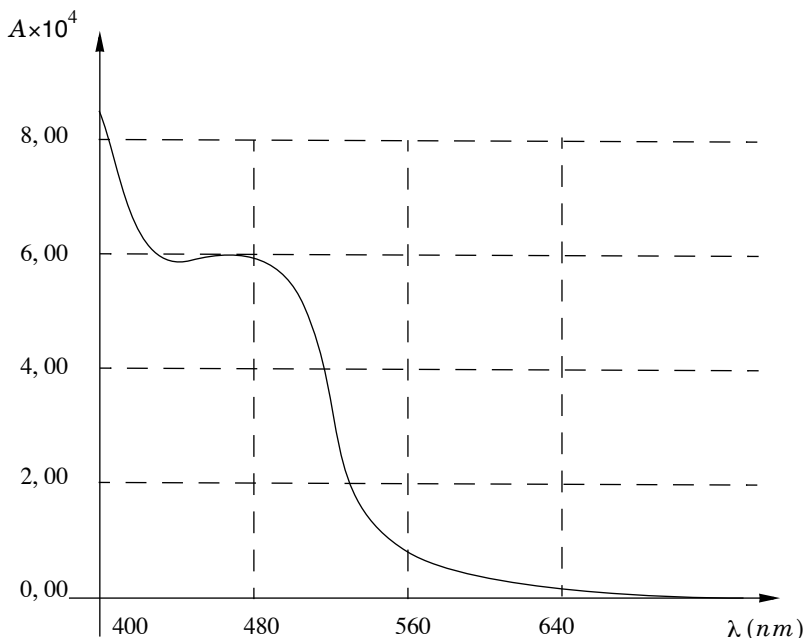
III.B.2) On souhaite déterminer la constante K_d de dissociation du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ par spectrophotométrie (on supposera que seul ce complexe se forme). Pour cela, on prépare différentes solutions filles de volume total égal à 20mL et contenant $[Fe^{3+}]_i \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions fer (III) et $[SCN^-]_o \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions thiocyanate à partir des solutions mères suivantes :

- nitrate de fer (III) de concentration égale à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'acide nitrique de concentration $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: solution A,
- thiocyanate de potassium de concentration égale à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: solution B.

On réalise dans des tubes à essais, à l'aide de 3 burettes graduées les solutions suivantes :

Volume de solutions mères à prélever								
tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution A	10	8	6	5	4	3,2	2,5	2
Solution B	10	10	10	10	10	10	10	10
eau distillée	0	2	4	5	6	6,8	7,5	8

On trace le spectre *UV*-visible de la solution n°1 entre 400 et 700 nm . Ce spectre se trouve ci-dessous. On pourra considérer que seul le complexe absorbe notablement dans ce domaine de longueur d'onde.



Écrire l'équation-bilan correspondant à la dissociation du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$. Donner l'expression littérale de K_d associée à cet équilibre. Vers quelle longueur d'onde se situe le maximum d'absorption ? Que doit-on effectuer avant de réaliser le spectre *UV*-visible de la solution contenant le complexe ?

III.B.3) On travaille maintenant à $\lambda = 460 \text{ nm}$ et on mesure l'absorbance, notée A , des différentes solutions (1 à 8). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
A	0,290	0,280	0,270	0,260	0,250	0,235	0,220	0,205

La cuve a un trajet optique $\ell = 1 \text{ cm}$, on désigne par ε le coefficient d'absorption molaire du complexe à 460 nm .

a) Calculer pour les tubes n° 1 à 8 les concentrations initiales en Fe^{3+} et SCN^- notées $[Fe^{3+}]_i$ et $[SCN^-]_o$; Conclure.

b) Établir un bilan de matière sur la réaction de formation du complexe. On notera x_e l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Exprimer l'absorbance de la solution en fonction de x_e puis établir la relation

$$\frac{[SCN^-]}{A} = \frac{K_d}{\varepsilon \cdot \ell \cdot [Fe^{3+}]_i} + \frac{1}{\varepsilon \cdot \ell}$$

en négligeant les termes d'ordre 2 et $[SCN^-]_o x_e$ devant tous les autres termes.

c) En déduire par une méthode numérique la valeur de la constante de dissociation et la valeur de ε . Préciser les unités.

III.C - On réalise le dosage de l'élément fer présent dans un échantillon de vin blanc en formant un complexe coloré en rouge entre le fer au degré d'oxydation (III) et l'ion thiocyanate. Dans un vin le fer est d'une part engagé, en grande partie, dans des complexes, ce qui masque sa présence lors du dosage, et d'autre part présent sous ses deux degrés d'oxydation ((II) majoritairement et (III)). Un traitement par l'acide chlorhydrique permet de décomplexer le fer et ainsi de le libérer pour qu'il puisse être dosé. Un traitement à l'eau oxygénée permet d'oxyder le fer (II) en fer (III).

III.C.1) On réalise une solution mère de fer (III) de concentration $C_m = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et acidifiée par de l'acide chlorhydrique. On prépare à partir de cette solution mère 7 solutions filles (1 à 7) de volume $V_f = 10 \text{ mL}$, de concentration C_f en ions fer (III) compris entre 1 et $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel matériel est nécessaire pour réaliser ces dilutions ? Donner la relation permettant de prévoir le volume V_m de solution mère à prélever pour préparer les solutions filles de volume V_f en fonction des données ci-dessus.

III.C.2) À ces 7 solutions filles, on rajoute 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré, 1 mL d'eau oxygénée à 0,2 volume. On agite puis on ajoute 1 mL de so-

lution de thiocyanate de potassium de concentration $2,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure l'absorbance pour chacune des 7 solutions à 460 nm .

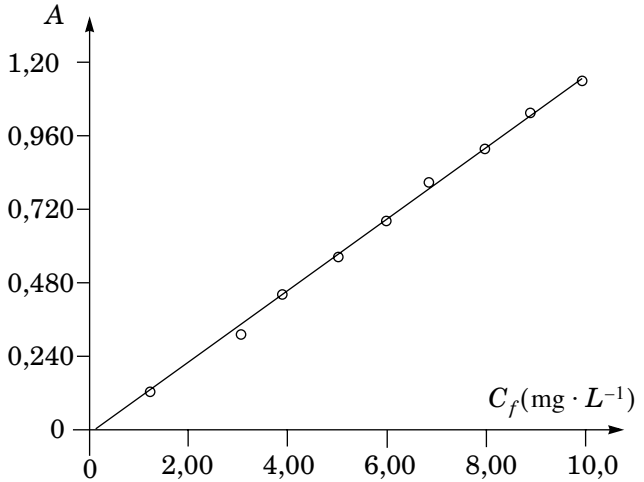
On trace ensuite la courbe $A = f([Fe^{3+}])$; la courbe obtenue figure ci-contre (abscisse : C_f en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et en ordonnée A).

La loi de Beer Lambert est-elle vérifiée pour cette gamme de solutions filles ? Justifier votre réponse.

III.C.3) Dans un tube à essais, on introduit 10 mL de vin blanc, $0,5 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique concentré, 1 mL

d'eau oxygénée à $0,2$ volume. On agite puis on ajoute 1 mL de thiocyanate de potassium de concentration $2,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure l'absorbance de l'échantillon à doser, à 460 nm , le « blanc » étant réalisé avec du vin en présence des divers réactifs sauf les ions thiocyanate. On lit $A = 0,31$. Déterminer la concentration totale en fer dans ce vin blanc. Expliquer votre démarche.

III.C.4) On réalise le même mélange qu'à la question III.C.3 mais sans eau oxygénée. On lit $A = 0,11$. En déduire la concentration en ions fer (II) et fer (III) dans ce vin blanc.



Partie IV - Étude d'un supraconducteur à base de cuivre

IV.A - Étude du diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre

Vous trouverez en annexe (à rendre avec votre copie) le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces $Cu(s)$, $Cu_2O(s)$, $CuO(s)$, Cu^{2+} , Cu^{3+} et $Cu_2O_3(s)$. Le tracé a été effectué pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

IV.A.1) Déterminer le degré d'oxydation du cuivre dans les composés et les ions ci-dessus.

IV.A.2) Compléter le diagramme fourni en annexe (à rendre avec la copie) en attribuant à chacune de ses zones l'espèce chimique correspondante.

IV.A.3) Justifier les termes prédominance et existence. Justifier la valeur des pentes des segments a , b , et c séparant les domaines relatifs des espèces du cuivre (II) et cuivre (III).

IV.A.4) Écrire les équations-bilans correspondant aux deux segments verticaux (i) et (ii) ; calculer la constante d'équilibre correspondant à la verticale $pH = 4$.

IV.A.5) À partir des données fournies, calculer le potentiel standard du couple Cu^{3+}/Cu^{2+} à $25^\circ C$.

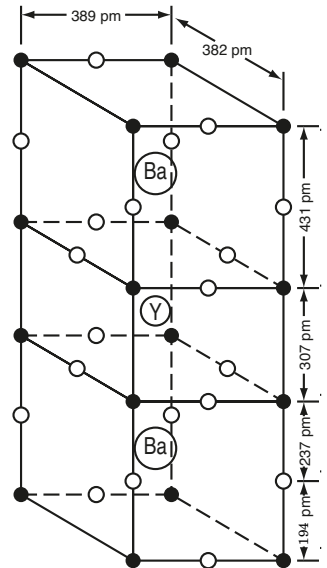
IV.B -

On se propose d'étudier le supraconducteur $YBa_2Cu_3O_x$. Ce solide contient des anions oxyde et des cations Y^{3+} et Ba^{2+} ainsi que des ions cuivre Cu^{2+} et Cu^{3+} , en proportions variables.

La structure cristalline idéale du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_x$ est de type perovskite ; elle figure ci-contre. Elle est de type quadratique (parallélépipède rectangle).

IV.B.1) Retrouver à l'aide de cette maille conventionnelle la formule brute du supraconducteur.

IV.B.2) Quelle serait la valeur de x si tous les ions cuivre dans le supraconducteur étaient au nombre d'oxydation II ? Même question dans le cas où tous les ions cuivre seraient au nombre d'oxydation III ?



Légende : ions cuivre (II) et (III) : sphères noires ; ions O^{2-} : sphères blanches.

••• FIN •••