



DEVOIRS

**Agrégation interne de sciences physiques,
option physique-chimie**

Chimie

Sujet 3

Sujet n°3

SOLUTIONS AQUEUSES - CINETIQUE CHIMIQUE

Ce problème comporte trois parties indépendantes. Les données sont regroupées en fin de partie de chacune des parties considérées.

Partie I - Titrage d'ions métalliques par l'EDTA

Les données numériques (à 25°C) sont fournies au fur et à mesure des besoins. L'EDTA, acide « éthylène diamine tétracétique » a pour formule : $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. On le notera H_4Y .

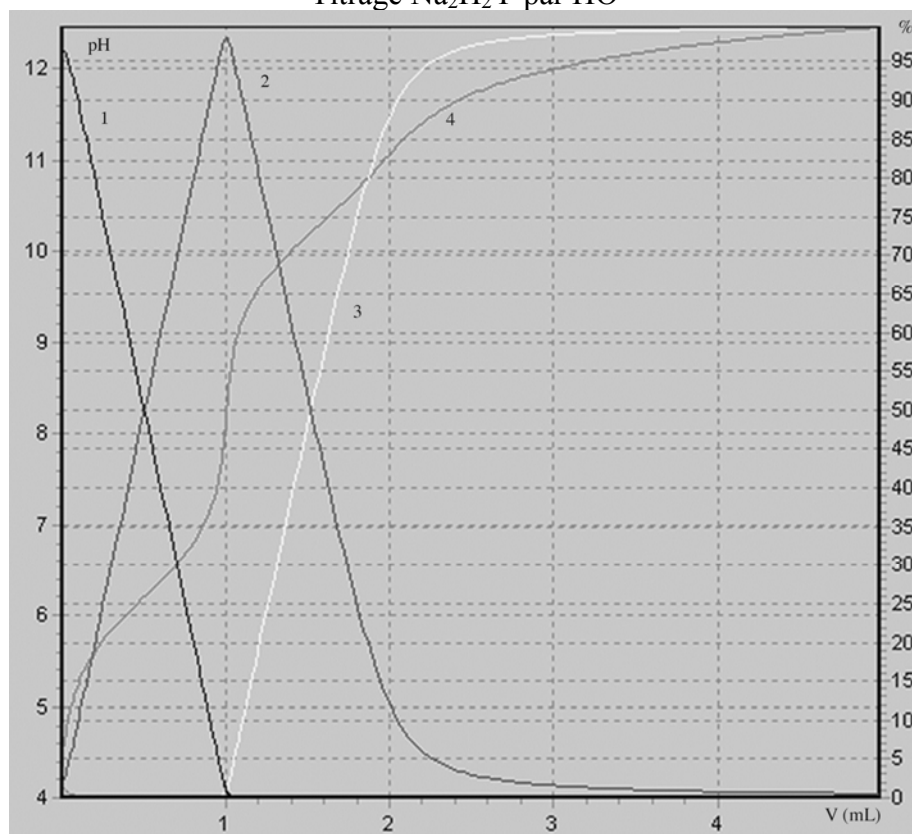
C'est un tétraacide pour lequel, $pK_{a1} = 2$; $pK_{a2} = 2,7$; $pK_{a3} = 6,2$; $pK_{a4} = 10,3$.

Sa forme la plus basique Y^{4-} , est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux éléments métalliques des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. (L'espèce titrante est donc H_2Y^{2-} .)

1. Titrage acido-basique direct de H_2Y^{2-} par une base forte.

Considérons le titrage de 100 mL d'une solution de sel disodique d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de soude 1 mol.L^{-1} . La courbe théorique de titrage, montrant la variation du pH en fonction du volume V (mL) de réactif titrant ajouté, est représentée sur la figure ci-dessous, de même que les courbes de variations du pourcentage des différentes formes de l'EDTA au cours du titrage (courbes obtenues par simulation sur micro-ordinateur).

Titration $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ par HO^-



1 : $\% \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ 2 : $\% \text{HY}^{3-}$ 3 : $\% \text{Y}^{4-}$ 4 : pH

On rappelle que le pourcentage d'une forme d'une espèce pouvant exister sous plusieurs formes est défini par la fraction de la quantité totale de cette espèce présente sous la forme considérée :

Exemple

$$\% \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \frac{\text{quantité de l'espèce Y sous forme de } \text{H}_2\text{Y}^{2-}}{\text{quantité totale de l'espèce Y introduite initialement}} \cdot 100$$

- 1.a. Déterminer et justifier par le calcul la composition et le pH de la solution initiale.
 1.b. Indiquer les réactions de titrage successivement mises en jeu et calculer le volume de réactif correspondant à chaque point d'équivalence.

1.c. Calculer le pH aux points :

$V = 0,5; 1; 1,5; 2 \text{ mL}$

(On pourra s'aider des courbes de répartition pour justifier les approximations utilisées.)

2. Titration des ions Ni^{2+} par spectrophotométrie

On donne pour le complexe NiY^{2-} : $\log \beta = 18,6$ où β est la constante de stabilité du complexe. On réalise les mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, de concentration $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de nickel à titrer et d'eau permutée :

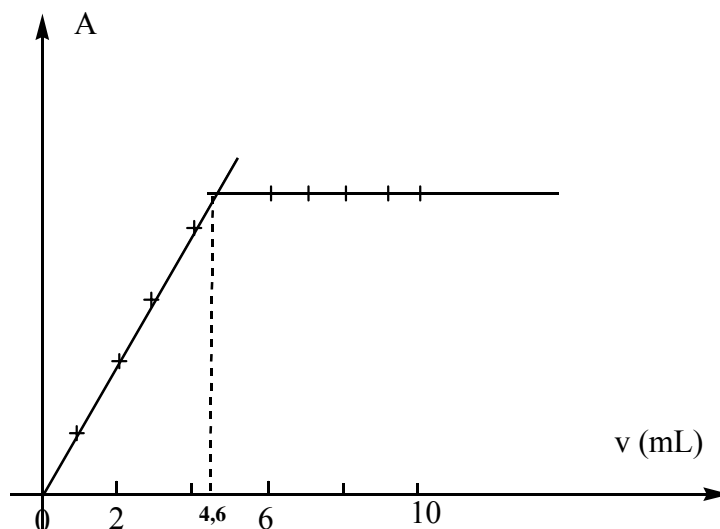
<i>N° du mélange</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de Ni^{2+} (mL)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume d'eau (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance, de chacune de ces solutions ; la cuve employée a pour longueur $l = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$.

Lors de la manipulation, on constate que :

- tous les mélanges sont acides; le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants.
- un précipité peut se former pour les mélanges 9 et 11.
- la première solution est verte et les dernières sont bleues.

Dans le schéma ci-dessous, on a tracé l'allure de la courbe en fonction de v , où v est le volume de solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pour une des manipulations réalisées.



- Expliquer le caractère hexadentate du ligand et proposer un schéma pour le complexe.
- À la longueur d'onde de travail, seuls Ni^{2+} et NiY^{2-} sont susceptibles d'absorber le rayonnement ; quelle est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde $\lambda = 570 \text{ nm}$? On désigne par ϵ le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de cette espèce.
- Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe tracée au 2. ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
- Soit la valeur de v_e , pour laquelle le mélange est équimolaire, déterminer les expressions de l'absorbance A , pour $v < v_e$ et pour $v > v_e$: on exprimera notamment en fonction de v , v_e , ϵ , c (concentration de la solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) et de l .
- En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.
- Déterminer la valeur et l'unité de ϵ sachant que pour $v = 8 \text{ mL}$, l'absorbance A vaut 0,21.
- Expliquer l'acidité du premier mélange.
- On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ?
- Quel est le précipité blanc susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ? On justifiera la réponse.

3. Titrage des ions Mg^{2+}

On donne pour MgY^{2-} : $\log\beta = 8,6$. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est un couple acido – basique de $\text{pK}_a = 9,3$. On s'intéresse dans toute cette partie au titrage d'un volume $v_0 = 50 \text{ mL}$ de solution d'ions magnésium Mg^{2+} de concentration $c_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ de concentration $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.a. Une simulation de ce titrage montre qu'à l'équivalence, l'espèce MgY^{2-} représente moins de 10 % du magnésium (II) total. Justifier le caractère non quantitatif de la réaction de dosage.

3.b. Aux 50 mL de solution d'ions Mg^{2+} de concentration $c_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 50 mL d'une solution contenant $a \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure d'ammonium et $b \text{ mol.L}^{-1}$ d'ammoniac, puis on verse progressivement la solution d'EDTA disodique. Ecrire alors la réaction de titrage dans ces conditions (mettant en jeu les espèces majoritaires). Conclure.

3.c. Déterminer les valeurs que doivent prendre a et b pour satisfaire simultanément aux conditions suivantes :

$\text{pH}_{\text{initial}} = 9,6$ et $\text{pH}_{\text{équivalence}} = 9,4$

3.d. Indiquer sans calcul supplémentaire, les relations que doivent vérifier a et b pour qu'à partir d'une même valeur initiale du pH (9,6), la diminution du pH soit inférieure à 0,2 entre le début du titrage et l'équivalence.

3.e. Quel rôle joue le mélange ammoniac/chlorure d'ammonium ? Comment appelle-t-on un tel mélange ?

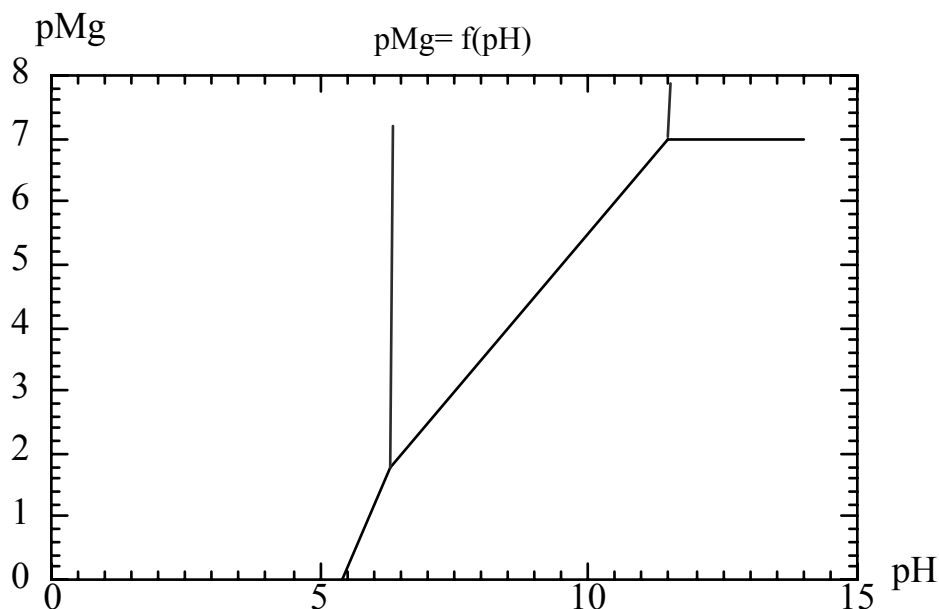
3.f. On s'intéresse par la suite à la détection de l'équivalence lors de ce titrage. Dans ce but, on ajoute à la solution à titrer une très faible quantité par rapport aux ions Mg^{2+} d'un indicateur coloré le noir ériochrome T (NET). Le NET est un triacide que l'on schématise par H_3In ; la première acidité est forte et les suivantes ont des pK_a de 6,3 et 11,5.

H_2In^- est rose, HIn^{2-} est bleu et In^{3-} est orange.

In^{3-} forme avec Mg^{2+} le complexe $MgIn^-$ pour lequel $\log\beta = 7,0$.

Le complexe $MgIn^-$ est rose alors que MgY^{2-} est incolore.

Le diagramme ci-après indique les domaines de prédominance des différentes formes de l'indicateur (formes non complexées et formes complexées). La frontière entre deux espèces correspond à l'égalité de leurs concentrations ; en abscisse est porté le pH et en ordonnée pMg , qui correspond à $-\log[Mg^{2+}]$.



Reproduire l'allure du diagramme et attribuer les domaines aux différentes espèces en justifiant la réponse.

3.g. Donner les équations numériques des deux frontières verticales et de la frontière horizontale .

3.h. Ecrire l'équilibre entre les espèces MgIn^- et HIn^{2-} ; déterminer la valeur de sa constante d'équilibre ; en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.

3.i. L'équation du dernier segment frontière est $\text{pMg} = 2\text{pH} - 10,8$. Le titrage est effectué à une valeur de $\text{pH} = 9,5$: aux 50 mL de la solution d'ions Mg^{2+} , on a ajouté une solution tampon et on considérera que le volume de la solution en cours de titrage est constant et égal à 100 mL. Expliquer qualitativement quelle teinte prend la solution avant et après l'équivalence en admettant que la couleur de la solution est imposée par la couleur de l'espèce colorée majoritaire.

Retrouver le résultat précédent de façon quantitative en plaçant le point P_1 représentant le système 1% avant l'équivalence et le point P_2 représentant le système 1% après l'équivalence sur le diagramme précédent.

3.j. Pourquoi l'indicateur coloré doit-il être utilisé en faible quantité par rapport à Mg^{2+} ?

Partie II - A propos du cuivre

1. Cristallographie du cuivre métallique.

1.a. Donner les structures électroniques fondamentales de l'atome de Cu ainsi que des ions cuivreux et cuivriques.

1.b. Le cuivre cristallise dans le système cubique à face centrées.

i. Donner le schéma d'une maille cubique conventionnelle du cristal.

j. Quelle est la coordinence du cuivre dans cette structure.

k. Déterminer la compacité du réseau cristallin.

1.c. Calculer le paramètre de la maille cubique. En déduire le rayon métallique du cuivre.

1.d. Indiquer par un schéma clair la position des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques. Préciser leur multiplicité respective. Calculer les rayons maximaux respectifs r_t et r_o des atomes pouvant se loger dans ces sites sans déformation de la maille.

1.e. Le laiton α est un alliage Cu-Zn dans lequel la proportion d'atomes de zinc est comprise entre 0 et 30%. S'agit d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse.

2. Cuivre I et dismutation éventuelle ..

2.a. Calculer le potentiel redox standard E^0_3 du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

2.b. Montrer que l'ion cuivreux Cu^+ se dismute dans l'eau .

2.c. Montrer que l'iodure cuivreux ne se dismute pas dans l'eau .

2.d. Si on introduit des ions cuivriques Cu^{2+} en présence d'un excès d'iodure de potassium, on observe la formation de diiode I_2 brun . Expliquer cette observation, donner le bilan de la réaction mise en jeu et calculer sa constante K^0 .

2.e. Qu'observe-t-on dans la solution après avoir extrait le diiode formé au trichlorométhane ?

Données :

Numéros atomiques : Cu : $Z = 29$

Zn :

$Z = 30$

Masse volumique du cuivre métallique : $\rho_{\text{Cu}} = 8920 \text{ kg.m}^{-3}$

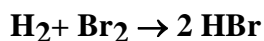
Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Cu : 63,55

Constante d'Avogadro : $N = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$



Partie III - Etude cinétique de la synthèse du bromure d'hydrogène

On étudie la réaction totale de synthèse du bromure d'hydrogène de bilan :



1. Au cours d'une première expérience effectuée à 301°C, la concentration en dihydrogène est suivie en fonction du temps :

Tableau I

t mn	0	20	60	90	128	300	420
100.[H ₂] mol.L ⁻¹	22,50	18,98	13,23	11,58	9,67	4,78	3,05

avec [H₂]₀ = [Br₂]₀

Montrer que la réaction étudiée n'est pas une réaction élémentaire.

2. Dans une seconde série d'expériences, entreprise à la même température, la vitesse initiale de disparition du dihydrogène v_0 est mesurée pour différentes concentrations initiales en dihydrogène et en dibrome :

Tableau II

10.[H ₂] ₀ mol.L ⁻¹	2,250	4,500	6,750	9,000	1,552	2,881	3,103	5,637
10.[Br ₂] ₀ mol.L ⁻¹	2,250	4,500	6,750	9,000	2,554	1,517	5,064	2,947
10 ³ .v ₀ mol.L ⁻¹ .mn ⁻¹	1,76	4,465	8,19	10,9	1,266	1,65	3,28	4,61

Déterminer l'ordre global de la réaction.

En déduire les ordres partiels (entiers ou demi-entiers).

3. Montrer que l'expression de la vitesse initiale de synthèse du bromure d'hydrogène déterminée à partir des résultats expérimentaux précédents n'est pas incompatible avec l'expression générale publiée par les auteurs :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k'' + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (1)$$

k' et k'' sont des constantes dépendant de la température .

4. En supposant pour cette réaction un mécanisme en chaîne radicalaire, les auteurs postulent les interventions des atomes H[•] et Br[•] .

4.a. Quelles sont les réactions élémentaires d'initiation et de propagation susceptibles de se produire ?

Estimer les enthalpies standard de ces différentes réactions à partir des énergies de liaison données en fin de texte.

4.b. En se basant sur des considérations thermodynamiques ou cinétiques simples, montrer qu'il est possible de n'envisager qu'une seule réaction d'initiation et de négliger une des réactions de propagation.

L'énergie d'activation des processus de propagation pourra être estimée à partir de l'enthalpie standard de réaction en admettant les relations empiriques ci-dessous :

* pour une réaction exothermique :

$$E_a = 48,1 + 0,25 \Delta_r H^0 \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

* pour une réaction endothermique :

$$E_a = 48,1 + 0,75 \Delta_r H^0 \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

4.c. La réactivité des atomes d'hydrogène vis à vis des différentes molécules, très supérieure à celle des atomes de brome, permet de ne tenir compte que de la seule rupture résultant de la recombinaison de deux atomes de brome.

Montrer que le mécanisme obtenu après simplification, comprenant une étape d'initiation, trois étapes de propagation et une étape de rupture, permet de retrouver la relation (1).

Energies de liaison en kJ.mol^{-1}

H-H	H-Br	Br-Br
432	362	193