



Agrégation interne de sciences physiques
Corrigé du devoir de chimie générale

Corrigé
du devoir n°3

C. Chardon

RP : $2 \text{HY}^{3-} = \text{Y}^{4-} + \text{H}_2\text{Y}^-$ $K^\circ = 10^{-4,1}$
 On a $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_3 + \text{pKa}_4) = 8,25$

• $V = 1,5 \text{ mL}$: 2^{ème} demi-équivalence
 $[\text{HY}^{3-}] = [\text{Y}^{4-}]$ $\text{pH} = \text{pKa}_4 = 10,3$

• $V = V_2 = 2 \text{ mL}$

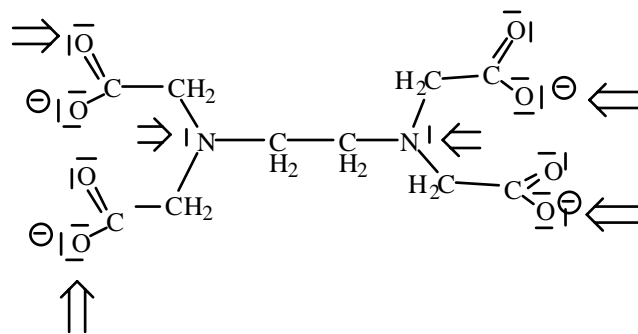
La solution équivalente contient Y^{4-} et $[\text{Y}^{4-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (car on peut négliger la dilution).
 La RP est la dissociation basique de Y^{4-} .

RP : $\text{Y}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HY}^{3-} + \text{HO}^-$ $K^\circ = K_e / K_{a4} = 10^{-3,7}$
 EI 0,01
 EE 0,01-x x x

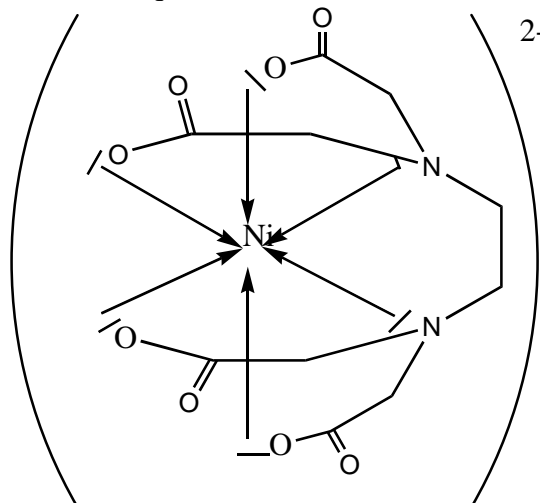
$K^\circ = x^2 / (0,01 - x)$ d'où $x = 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1}$ **pH = 11,1**

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

2.a. L'EDTA est hexadentate car le ligand possède 6 doublets donnant lieu à la coordination localisés sur les deux atomes d'azote et les 4 oxygènes O⁻ des carboxylates. C'est un ligand **chélatant** c'est à dire qui forme un ou plusieurs cycles avec la cation métallique central.



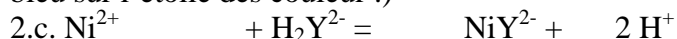
Le complexe formé est alors octaédrique et très stable.



Les flèches représentent les liaisons datives - doublet des atomes »ligands« cation métallique.

Le complexe est globalement chargé deux moins.

2.b. $A = 0$ à $v = 0$ mL . Ce n'est pas Ni^{2+} qui absorbe mais le complexe NiY^{2-} . (Par ailleurs $\lambda = 570$ nm (longueur d'onde correspondant au jaune) est bien la couleur complémentaire du bleu sur l'étoile des couleur .)

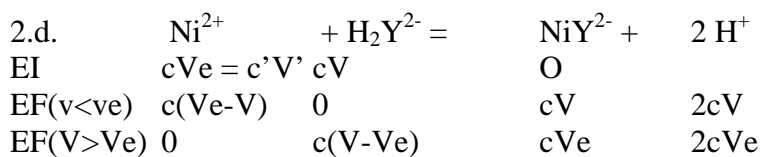


La réaction semble quantitative puisqu'elle fait apparaître deux segments de droite bien distincts :

Le premier qui correspond à l'augmentation de la concentration en complexe : le ligand étant en défaut.

Le second correspond à un excès de ligand et donc à une concentration constante en complexe.

On obtient $K^o = K_{a3}.K_{a4}.\beta = 10^{2,1} = 126$ (valeur peu élevée pour une réaction apparemment quantitative).



La loi de Beer-Lambert donne alors à $\lambda = 570$ nm:

$V < ve$ $A = \epsilon cV/V_{tot}$ où $V_{tot} = 15$ mL ; on a une fonction linéaire de v

$V > ve$ $A = \epsilon cVe/V_{tot}$ qui est constante.

2.e. Ve à l'intersection des deux droites est tel que : $Ve = 4,6$ mL.

$c' = cVe/V'$ et $V' = 5$ mL $c' = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2.f. Les points (0,0) et (4,6 ; 0,21) appartiennent à la droite linéaire :

On obtient $A = 4,67 \cdot 10^{-2} \cdot V = \epsilon cV/V_{tot}$

$\epsilon = 7 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.g. Le cation métallique Ni^{2+} est acide : $Ni^{2+} + 2 H_2O = Ni(OH)^+ + H_3O^+$.

Comme tous les cations formant des hydroxydes solides, ils forment au préalable des complexes avec le ligand H_2O .

2.h. La réaction de dosage libère des H^+ (Le pH diminue alors dans les mélanges 1 à 6). Par la suite les H^+ formé réagissent avec l'excès de H_2Y^{2-} basique.

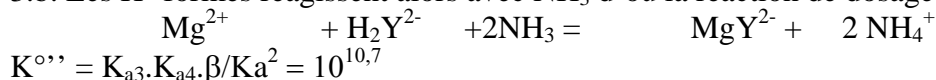
C'est donc $Ni(OH)_2$ qui est susceptible de se former.

3. Titrage des ions Mg^{2+}

3.a. La constante de formation de MgY^{2-} est beaucoup plus faible $10^{8,6}$ que celle du complexe NiY^{2-} $10^{18,6}$. La réaction de dosage n'est plus alors quantitative.



3.b. Les H^+ formés réagissent alors avec NH_3 d'où la réaction de dosage :



$K^o = K_{a3}.K_{a4}.\beta/K_a^2 = 10^{10,7}$

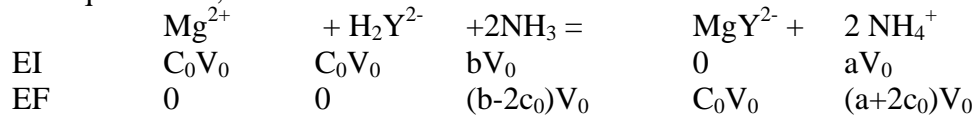
En notant K_a la constante d'acidité de NH_4^+ :

La réaction est alors bien quantitative dans ces conditions.

3.c. Le pH initial est contrôlé par le couple $pH = pK_a + \log \frac{b}{a} = 9,6$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{b}{a} = 9,6$$

A l'équivalence,



Le pH est toujours contrôlé par le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{b-2c_0}{a+2c_0} = 9,4$$

On doit alors résoudre le système :

$$\begin{cases} \frac{b}{a} = 10^{0,3} \\ \frac{b-2c_0}{a+2c_0} = 10^{0,1} \end{cases} \text{ et on obtient : } \mathbf{a = 1,23 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}} \text{ , et } \mathbf{b = 0,245 \text{ mol.L}^{-1}}$$

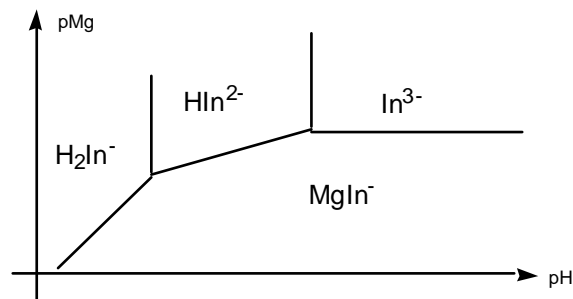
3.d. On a toujours $b/a = 10^{0,3}$ et $\text{pH}_e > 9,4$ puisque $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_e < 0,2$
on obtient $a > 0,123 \text{ mol.L}^{-1}$

ou $b > 0,245 \text{ mol.L}^{-1}$

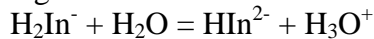
(En règle générale, conformément à l'expression du pouvoir tampon, un tampon est d'autant meilleurs que $a+b$ est grand.)

3.e. Le mélange $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ permet de maintenir le pH de la solution constant et de rendre la réaction de complexation quantitative ; Il s'agit d'un mélange tampon.

3.f. On a le diagramme suivant :



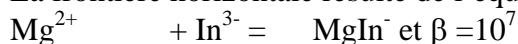
3.g. Les frontières verticales résultent des équilibres acido-basique puisque pH est constant.



$$\text{K}_a = \frac{[\text{HIn}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{In}^-]} \text{ Sur la frontière, } [\text{HIn}^{2-}] = [\text{H}_2\text{In}^-] : \mathbf{\text{pH} = \text{pK}_a = 6,3}$$

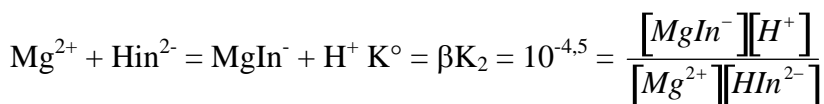
De même pour la deuxième frontière verticale, $[\text{H}_2\text{In}^-] = [\text{In}^{3-}]$ $\mathbf{\text{pH} = 11,5}$

La frontière horizontale résulte de l'équilibre de formation du complexe :



$$\beta = \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{In}^{3-}]} \text{ et sur la frontière, } [\text{MgIn}^-] = [\text{In}^{3-}] \text{ on a donc } \mathbf{\text{pMg} = \log \beta = 7}$$

3.h.



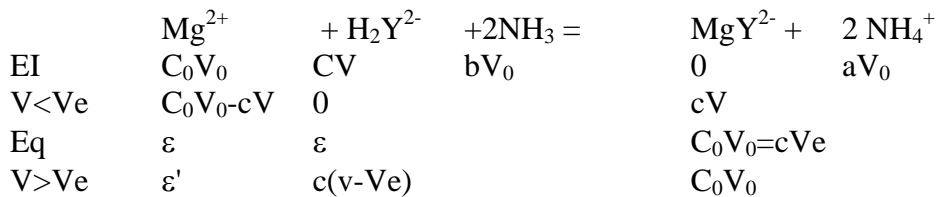
sur la frontière $[\text{MgIn}^-] = [\text{HIn}^{2-}]$

$$pMg = pH - 4,5$$

3.i.

Ce qu'il faut savoir sur les indicateurs colorés de complexe : La couleur initiale est celle de **l'espèce complexée (complexe cation /indicateur)**: l'indicateur forme un complexe stable avec le cation. Ce complexe doit être moins stable que celui produit par la réaction de titrage et donc en dernier lieu le complexe cation /indicateur se détruit au profit du complexe formé au cours du dosage. La couleur finale est donc due à **l'indicateur non complexé**.

Et maintenant les calculs :



$$V_e = 10 \text{ mL} - 1\% \text{ avant l'équivalence } V_1 = 9,9 \text{ mL}$$

$$[MgY^{2-}] = 99/100(C_0V_0/V_t) = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Mg^{2+}] = C_0V_0/100V_t = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On peut déterminer $[Y^{4-}]$ avec β puis $[HY^{3-}]$ avec K_{a4} :

$$[Y^{4-}] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [HY^{3-}] = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{ces deux espèces sont alors bien minoritaires.}$$

$$\text{On a donc } P_1 : pH = 9,5 ; pMg = 4$$

1% après l'équivalence $V_2 = 10,1 \text{ mL}$

L'excès d'EDTA se trouve sous forme de Y^{4-} et HY^{3-} et :

$$[Y^{4-}] + [HY^{3-}] = c(V_2 - V_e)/V_t = C_0V_0/100V_t = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad (1)$$

$$[MgY^{2-}] = (C_0V_0/V_t) = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{En exprimant } K_{a4} \text{ avec (1), on obtient } [Y^{4-}] = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

En exprimant β , on obtient

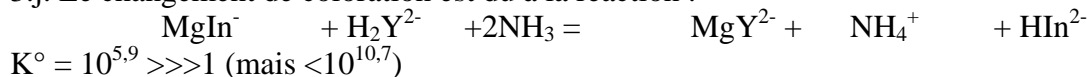
$$pMg = \log \beta + \log \frac{[Y^{4-}]}{[MgY^{2-}]} = 5,8$$

$$\text{On a donc } P_2 : pH = 9,5 ; pMg = 5,8$$

On retrouve qu'à l'équivalence la solution passe du rose au bleu.

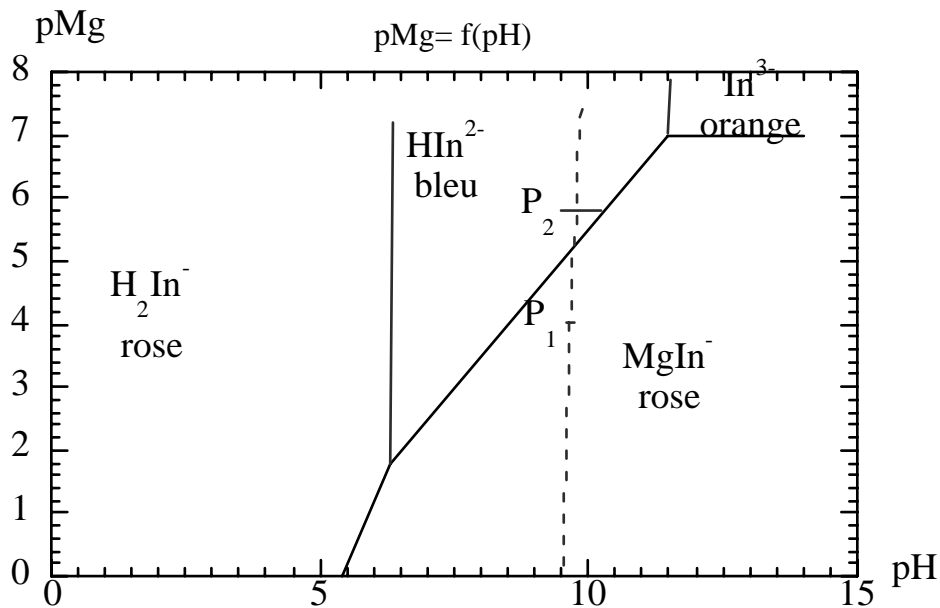
Cf graphe ci-dessous.

3.j. Le changement de coloration est du à la réaction :



$$K^\circ = 10^{5,9} \gg \gg 1 \text{ (mais } < 10^{10,7})$$

Si l'indicateur coloré était en trop grande quantité, le virage ne serait pas assez net car une quantité trop importante de magnésium serait sous forme $MgIn^-$: le virage serait trop progressif.



Partie II. A propos du cuivre

1. Cristallographie du cuivre métallique.

1.a. Structures électroniques

- Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
- Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
- Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

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

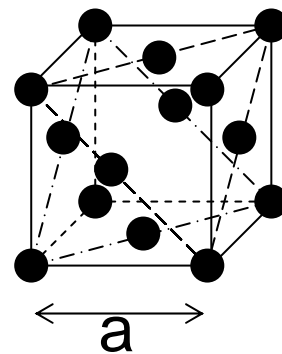
i. Schéma d'une maille cubique conventionnelle cfc.

Atomes de Cu : aux sommets du cube et aux centres des faces.

2 plans réticulaires sont matérialisés.

Ils sont orthogonaux à la diagonale du cube.

L'arête du cube est le paramètre de la maille a .



j. La coordinence du cuivre dans cette structure compacte est de **12** : (6 voisins dans un même plan réticulaire ; 3 dans le plan du dessus et 3 dans le plan du dessous).

Rappel : les plans réticulaires dans cette structure sont orthogonaux à la diagonale du cube (cf 1.b.i.).

k. Soit C , la compacité du réseau cristallin.

$$C = (\text{Volume des atomes} / \text{Volume maille}) = \frac{m \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

Où m est la multiplicité de la maille (le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille), R la rayon métallique d'un atome de cuivre et a le paramètre de la maille.

$$m = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$$

D'autre part $4R = a\sqrt{2}$ puisque les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face.

$$\text{On obtient } C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

La compacité indépendante de la nature de l'élément constituant le réseau est une caractéristique du réseau en lui même.

1.c. Paramètre de la maille cubique.

$$\rho_{\text{Cu}} = \frac{4 \cdot M_{\text{Cu}}}{N \cdot a^3} \quad a = 362 \text{ pm}$$

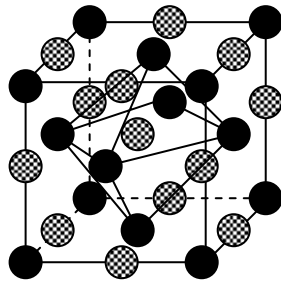
$$\text{Or } 4R = a\sqrt{2} \quad R = 128 \text{ pm}$$

1.d.

Nature du site
Site octaédrique

Localisation

Milieu des 12 arêtes.
Centre de la maille.



Taille

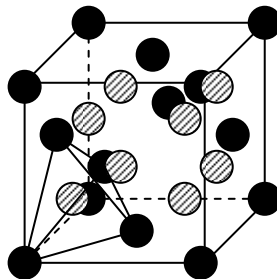
$$2(R + R_o) = a$$

$$\text{et } 4R = a\sqrt{2}$$

$$R_o/R = (\sqrt{2} - 1) = 0,414$$

Site tétraédrique

Centres des 8 petits cubes d'arêtes $a/2$ que le peut insérer dans le cube d'arête a.



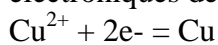
$$R + R_T = (a/2) \cdot \sqrt{3}/2$$

$$\text{On a toujours } 4R = a\sqrt{2}$$

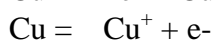
$$R_T/R = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0,224$$

1.e. Zn et Cu se suivent dans la classification périodique (ils appartiennent à la même période). Leurs rayons métalliques sont donc relativement voisins : on ne peut envisager un alliage d'insertion qui conduirait à une déformation trop importante de la maille. Par contre, les atomes de Zn pourront alors aisément substituer les atomes de Cu : on a un alliage de **substitution**.

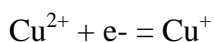
2.a. La $1/2$ équation électronique du couple (3) est formellement la somme des $1/2$ équations électroniques des couples (1) et (2) ci-dessous :



$$\Delta rG_2^0 = - 2F E_2^0$$



$$\Delta rG_1^0 = + F E_1^0$$



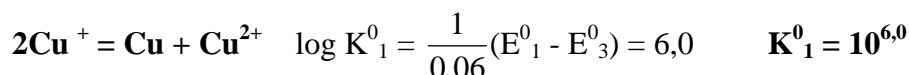
$$\Delta rG_3^0 = - F E_3^0$$

$$\text{Donc } E_3^0 = 2 E_2^0 - E_1^0 = 0,16 \text{ V}$$

$$E_3^0 = 0,16 \text{ V} .$$

On peut également utiliser un diagramme de Latimer .

2.b. Le bilan de dismutation de l'ion cuivreux Cu^+ dans l'eau s'écrit :



La constante K_1^0 étant supérieure à 1, on dit que l'ion Cu^+ se dismute dans l'eau .

Si on trace une échelle des E^0 , le « gamma » est à l'endroit .

2.c. Le bilan de dismutation de l'iodure cuivreux CuI dans l'eau s'écrit :



La constante K_2^0 étant inférieure à 1, on dit que l'iodure cuivreux **CuI ne se dismute dans l'eau**

Remarque : les couples mis en jeu ici sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ et CuI/Cu . Le fait de remplacer Cu^+ par CuI a 2 actions sur les couples précédents : il y a abaissement du couple dont le cuivre (I) est l'oxydant et élévation du couple dont le cuivre (I) est le réducteur .

On vérifie que : $E_5^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06 \text{ p}K_s = 0,88 \text{ V}$.

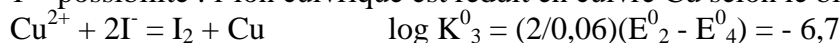
$$E_6^0(\text{CuI}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - 0,06 \text{ p}K_s = -0,20 \text{ V} .$$

Sur l'axe des E^0 , le « gamma » est maintenant à l'envers .

Complexer ou précipiter l'oxydant d'un couple abaisse son E^0 , complexer ou précipiter le réducteur d'un couple élève son E^0 ,

2.d. Dans la réaction invoquée, le diiode formé ne peut provenir que de l'iodure introduit, il y a donc eu une oxydation de l'élément iode . Un autre élément a donc été réduit; il ne peut s'agir que de l'ion cuivrique .

1^{ère} possibilité : l'ion cuivrique est réduit en cuivre Cu selon le bilan :



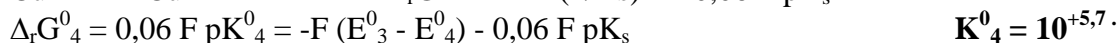
La constante étant très faible , ce n'est pas le bilan correct .

2^{ème} possibilité : l'ion cuivrique est réduit en espèce cuivreuse ; ce ne peut être l'ion Cu^+ qui se dismute dans l'eau, par contre ce peut être l'iodure cuivreux CuI qui ne se dismute pas .

Soit :



Ce bilan est la somme de 2 bilans :



Remarque : il s'agit de la réaction entre deux couples ($\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$) et (I_2/I^-) dont on connaît les potentiels standards :

$$E_5^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0,88 \text{ V} .$$

$$E_4^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} .$$

$$\log K_4^0 = (1/0,06)(E_5^0 - E_4^0) = 5,7$$

2.e. Si on extrait le diiode au chloroforme, on observe la présence du précipité d'iodure cuivreux jaune pâle .

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

1. Si la réaction était une réaction simple ou élémentaire, l'ordre serait égal à la molécularité .

Soit : $-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2] \cdot [Br_2] = k[H_2]^2$ car à tout instant $[H_2] = [Br_2]$ ou

$$-\frac{d[H_2]}{[H_2]^2} = k \cdot dt$$

En intégrant : $\frac{1}{[H_2]} - \frac{1}{[H_2]_0} = kt$

On trace donc la courbe $\frac{1}{[H_2]} - \frac{1}{[H_2]_0} = f(t)$; si la réaction est simple, ce doit être une droite .

On constate que le tracé n'est pas une droite donc **la réaction est complexe** .

2. On suppose donc que la réaction a un ordre .

On pose : $v = k[H_2]^\alpha \cdot [Br_2]^\beta$ ou $v_0 = k[H_2]_0^\alpha \cdot [Br_2]_0^\beta$

Soit : $\ln v_0 = \ln k + \alpha \cdot \ln[H_2]_0 + \beta \cdot \ln[Br_2]_0$

Dans les 4 premières expériences, $[H_2]_0 = [Br_2]_0$; l'équation ci-dessus devient :

$$\ln v_0 = \ln k + (\alpha + \beta) \cdot \ln[H_2]_0$$

On trace donc la courbe $\ln v_0 = f(\ln[H_2]_0)$; on obtient effectivement une droite de pente $(\alpha + \beta) = 1,5$

Dans les expériences suivantes la vitesse initiale s'écrit désormais :

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \cdot \ln[H_2]_0 + (1,5 - \alpha) \cdot \ln[Br_2]_0 = \alpha(\ln[H_2]_0 - \ln[Br_2]_0) + \ln k + 1,5 \cdot \ln[Br_2]_0$$

On trace donc la courbe : $\ln \frac{v_0}{[Br_2]_0^{1,5}} = f\left(\ln \frac{[H_2]_0}{[Br_2]_0}\right)$; on obtient effectivement une droite de

pente : α

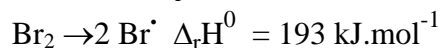
On obtient $\alpha = 1$ et $\beta = 0,5$

3. Si $[HBr]_0 = 0$, la vitesse initiale donnée par les auteurs s'écrit :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k'[H_2] \cdot [Br_2] \quad \text{soit } \alpha = 1 \text{ et } \beta = 0,5 .$$

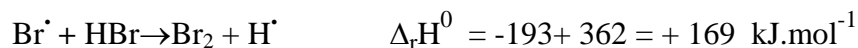
Ce qui conforte le résultat précédent.

4.a.* Initiations possibles : $H_2 \rightarrow 2 H^\cdot \quad \Delta_r H^0 = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



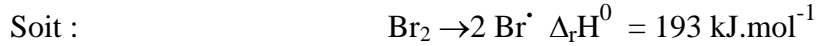
* Propagations possibles : un radical + molécule \rightarrow un radical + molécule

Il n'y a que 4 possibilités différentes .

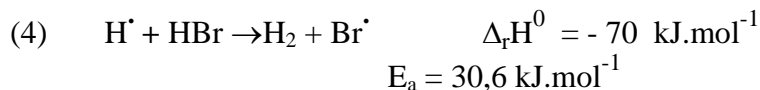
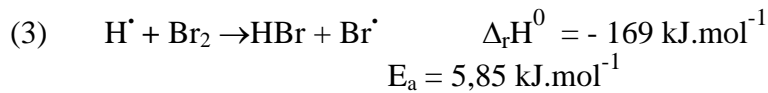
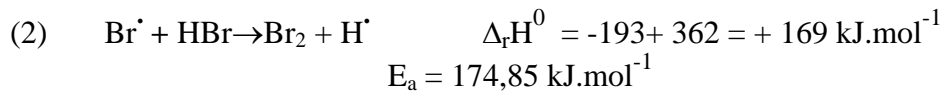
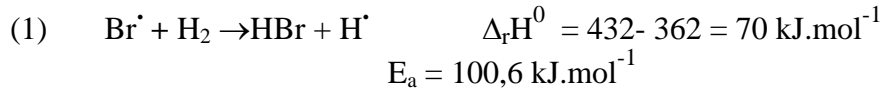




4.b. * Initiation la plus probable : celle qui correspond à l'enthalpie standard la plus faible , puisque l'énergie d'activation de cette étape endothermique est forcément supérieure à son enthalpie standard .



* Energies d'activation pour les différentes étapes de propagation ..



L'étape de propagation (2) possédant une enthalpie standard de réaction et une énergie d'activation plus élevées que les autres étapes est nettement défavorisée .

On ne conserve donc que 3 étapes de propagation .

4.c. L'étape de terminaison suggérée par le texte est donc la recombinaison de 2 atomes de brome .

Le mécanisme retenu s'écrit donc :



La vitesse de la réaction s'écrit : $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -1/2(v_2 + v_3 - v_4)$

AEQS appliquée à chacun des intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5$$

AEQS globale : $v_1 = v_5$ (Comme prévu, la vitesse d'initiation = vitesse de terminaison)

Soit : $k_1[\text{Br}_2] = k_5[\text{Br}^\bullet]^2 \quad [\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]^{1/2}$

La vitesse v de la réaction s'écrit : $v = -1/2(v_2 + v_3 - v_4)$

Or $v_2 - v_4 = v_3$ (AEQS appliqué à H^*)

Donc : $v = 2 v_3 = 2 k_3 [H^*].[Br_2]$

* Calcul de $[H^*]$:

$$v_2 = v_3 + v_4 \quad \text{soit} \quad k_2 [Br].[H_2] = k_3 [H].[Br_2] + k_4 [H].[HBr]$$

$$\text{Soit : } [H] = \frac{k_2 [Br].[H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} = \frac{k_2 [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]^{1/2}$$

* La vitesse de la réaction s'écrit donc :

$$v = 2k_3 [H^*].[Br_2] = \frac{2 k_1^{1/2} k_2 k_3}{k_4 k_5^{1/2}} \cdot \frac{[H_2].[Br_2]^{1/2}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

On retrouve donc l'expression générale publiée par les auteurs avec :

$$k' = \frac{2 k_1^{1/2} k_2 k_3}{k_4 k_5^{1/2}} \text{ et } k'' = \frac{k_3}{k_4} .$$