

Sujet N°1 :

Dans une solution aqueuse d'hexacyanoferrate II de potassium $K_4Fe(CN)_6$, de concentration 1 mol.L^{-1} , la teneur en ions cyanures CN^- libres est égale à $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1°) Faire un bilan de toutes les espèces ioniques et neutres dans le milieu réactionnel.

2°) Etablir les différentes réactions chimiques qui s'y produisent en indiquant les constantes d'équilibre associées.

3°) Calculer la constante de dissociation de l'ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

4°) On se propose de comparer ce résultat à celui que l'on obtiendrait en tenant compte de l'équilibre acido-basique HCN/CN^- .

a) Ecrire les équilibres intervenant dans la solution.

b) La valeur du pH de la solution est de 9,84. Expliquer pourquoi le milieu est basique.

c) Retrouver la valeur de la constante de dissociation en tenant compte de ce couple.

Question Bonus :

5°) Que se passe-t-il si on acidifie le milieu ?

Données : $pK_a (HCN/CN^-) = 9,3$ que l'on pourra prendre égal à 9 et $pK_e = 14$

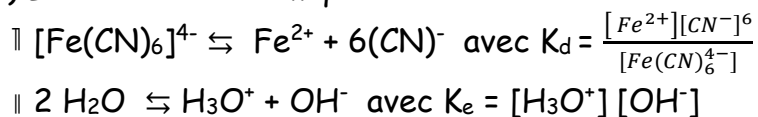
Correction du sujet N°1 :

Cet exercice porte sur la chimie en solution et plus précisément sur les complexes et l'influence du pH sur leur stabilité.

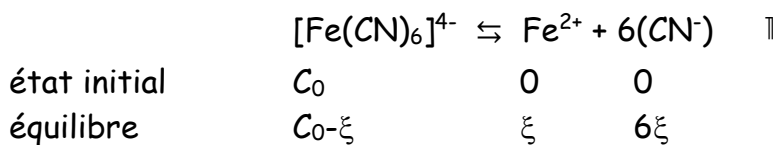
1°) Les espèces ioniques et neutres présentes dans le milieu proviennent de la dissociation de l'eau et de la dissolution de l'hexacyanoferrate II de potassium $K_4Fe(CN)_6$ en ions K^+ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ce dernier se dissociant en ions Fe^{2+} et CN^- .

Nous avons donc dans le milieu les espèces suivantes : H_3O^+ , OH^- , K^+ , Fe^{2+} , CN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et H_2O .

2°) Les réactions chimiques sont :



3°) L'état d'avancement de la réaction \parallel est :



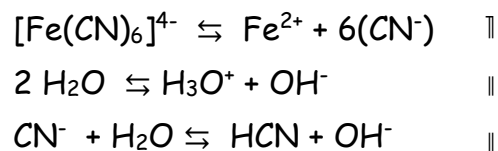
$$[CN^-] = 6[Fe^{2+}] \text{ et donc } K_d = \frac{[CN^-]^7}{6[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{(6\xi)^7}{6(C_0 - \xi)}$$

L'énoncé nous donne $[CN^-] = 6\xi = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mole.L}^{-1}$.

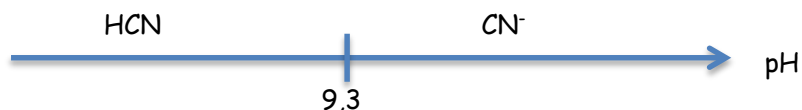
$$K_d = \frac{(4,7 \cdot 10^{-4})^7}{6(1 - \frac{4,7 \cdot 10^{-4}}{6})} \simeq 8,44 \cdot 10^{-25} \text{ et donc } pK_d = 24,07$$

La valeur très faible de K_d montre que le complexe est stable.

4°) a) En plus de la dissociation de l'ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$, on doit tenir compte de l'équilibre acido-basique entre HCN et CN^- . Les équilibres qui interviennent dans le milieu sont donc :



b) Si on tient compte du couple acido-basique HCN/ CN^- , le diagramme de prédominance de l'acide est :



Nous avons dans le milieu des ions CN^- à une concentration de $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. D'après le domaine de prédominance précédent, la dissociation de l'acide faible HCN fait apparaître des ions CN^- dans le milieu et donc à priori, le pH doit donc être supérieur à 9,3 ; le milieu est basique.

c)

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6(\text{CN}^-) \quad \parallel$
état initial	$C_0 \qquad 0 \qquad 0$
équilibre	$C_0 - \xi \qquad \xi \qquad 6\xi$
si on tient compte de HCN/ CN^-	$C_0 - \xi \qquad \xi \qquad [\text{CN}^-]_1$

	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^- \quad \parallel$
état initial	$6\xi \qquad 0 \qquad 0$
équilibre	$6\xi - \xi' \qquad \xi' \qquad \xi'$

$[\text{CN}^-]_1$ représente la teneur en ions libres CN^- si existence de l'équilibre acido-basique HCN/ CN^- .

$$[\text{CN}^-]_1 = 6\xi - \xi' \text{ et donc } K_d = \frac{\xi (6\xi - \xi')^6}{C_0 - \xi}$$

Calculons la valeur de ξ' :

$$\text{pH} = 9,84 \text{ et donc } \text{pOH} = 4,16 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = \xi'$$

$$[\text{CN}^-]_1 = 6\xi - \xi' = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$6\xi = 1/6 ([\text{CN}^-]_1 + \xi') = 1/6 (4,7 \cdot 10^{-4} + 6,86 \cdot 10^{-5}) \text{ et donc, } \xi = 8,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_d = \frac{\xi (6\xi - \xi')^6}{(C_0 - \xi)} = \frac{8,98 \cdot 10^{-5} (4,7 \cdot 10^{-4})^6}{(1 - 8,98 \cdot 10^{-5})} = 9,68 \cdot 10^{-25} \text{ et donc } \text{p}K_d = 24,01$$

En négligeant le couple acido-basique, on fait donc une erreur de :

$$(24,07 - 24,01) \cdot 100 / 24,01 = 0,25\%, \text{ ce qui est très faible.}$$

5°) Si on acidifie le mélange, dans le diagramme de prédominance de HCN, on va se déplacer vers HCN et donc $[\text{CN}^-]$ va diminuer.

Dans la formule du K_d , grandeur constante à une température fixée, si $[\text{CN}^-]$ diminue, le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ doit augmenter. Ceci se traduit donc par une dissolution du complexe et donc, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ diminue et $[\text{Fe}^{2+}]$ augmente. Le complexe n'est donc pas stable en milieu acide.

Sujet N°2 :

1°) Un bloc de cuivre de 100 g porté à une température de 0°C est plongé dans 50g d'eau à 80°C. Le système atteint une température d'équilibre T_f . On supposera que l'ensemble eau + cuivre est isolé et on ne tient pas compte des parois du récipient.

a) Donner le principe thermodynamique permettant de calculer la température d'équilibre T_f .

b) Expliciter ce calcul à travers une formule littérale puis donner la valeur de T_f . Discuter cette valeur.

2°) Ce morceau de cuivre est ensuite laissé à l'air sec. Pouvez vous conclure sur une possible réaction d'oxydo-réduction entre le cuivre et le dioxygène de l'air ?

3°) En milieu humide et en présence de gaz carbonique et de dioxygène, le morceau de cuivre se recouvre d'une couche verte appelée vert-de-gris que nous considérerons comme étant un mélange équimolaire d'hydroxyde de cuivre II et de carbonate de cuivre CuCO_3 .

Ecrire la réaction chimique qui se produit.

4°) Le carbonate de cuivre étant insoluble dans l'eau, nous considérerons uniquement l'hydroxyde de cuivre II. Sa solubilité dans l'eau pure est égale à $9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$ et sa masse molaire est égale à $97,56 \text{ g.mol}^{-1}$.

Quelle est la valeur du $\text{p}K_s$ de l'hydroxyde de cuivre II?

Quel sera le pH d'une solution saturée en hydroxyde de cuivre II ?

Question Bonus :

5°) En tenant compte des ions OH^- apportés par la dissociation de l'eau, recalculer la valeur du $\text{p}K_s$.

Données :

capacités calorifiques $C_{\text{Cu}} = 400 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{\text{eau}} = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. On les supposera constantes et indépendantes de la température.

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}/\text{Cu}_s) = 0,34\text{V}$ $E^\circ(\text{Cu}^+_{\text{aq}}/\text{Cu}_s) = 0,52\text{V}$ $E^\circ(\text{O}_2\text{g}/\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = 1,23 \text{ V}$

Correction du sujet N°2 :

Cet exercice aborde plusieurs thèmes dont la thermodynamique et son premier principe et les transformations en solution aqueuse (réactions rédox et précipitation).

Dans toutes les expressions des constantes d'équilibre, les concentrations de référence seront égales à 1 mol.L^{-1} .

1°)

a) Le système étant isolé, en appliquant le premier principe de thermodynamique, on a donc conservation de l'énergie :

$$\Delta U_{\text{Cu}} + \Delta U_{\text{eau}} = 0$$

La variation de l'énergie interne est proportionnelle à la variation de la température et donc,

$$\Delta U_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} (T_f - T_1)$$

$$\text{et } \Delta U_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}} (T_f - T_2)$$

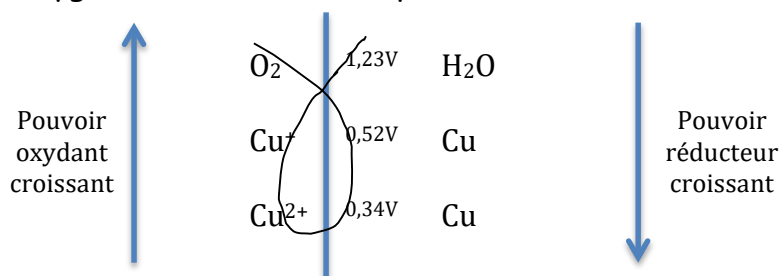
b) A l'aide de ces trois relations, on a donc :

$$T_f (m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} + m_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}) = m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} T_1 + m_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}} T_2$$

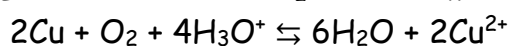
$$T_f = 340^\circ\text{K} = 67^\circ\text{C}$$

Cette valeur est bien comprise entre la température initiale du cuivre de 0°C et celle de l'eau. Le résultat est donc logique. De plus, vu que $C_{\text{Cu}} \ll C_{\text{eau}}$, les capacités calorifiques mesurant les possibilités d'échange thermique d'un corps, il est aussi logique de trouver une température proche de celle de l'eau.

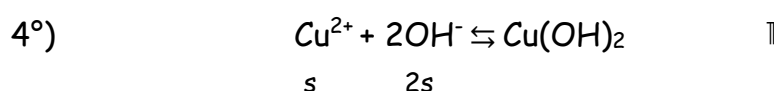
2°) Si on regarde à partir de la règle du gamma, l'oxydant le plus fort est le dioxygène. Le réducteur le plus fort est le cuivre Cu du couple Cu^{2+}/Cu .



La réaction entre O_2 et Cu semble possible ; elle s'écrit donc :



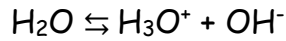
Mais on voit que cette réaction ne peut se faire qu'en milieu acide. Le cuivre est potentiellement non oxydable dans l'air.



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

$$s = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1} \approx 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow K_s = 4 \cdot 10^{-21} \text{ et donc } pK_s = 20,40$$

Lors du calcul du pH de la solution saturée en $\text{Cu}(\text{OH})_2$, les réactions à considérer sont la réaction II et la réaction de dissociation de l'eau :



Les ions OH^- sont donc apportés par la dissociation de l'eau et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + [\text{OH}^-]_{\text{eau}} = 2s + [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2s [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

On trouve donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ et donc $\text{pH} = 7,38$

$$\begin{aligned} 5^\circ) K_s &= [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = [\text{Cu}^{2+}] K_e^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = s K_e^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \\ &= 10^{-7} \cdot 10^{-28} / (0,41 \cdot 10^{-7})^2 \end{aligned}$$

$$= 5,95 \cdot 10^{-21}$$

$$pK_s = 20,23$$

L'influence des ions OH^- apportés par la dissociation de l'eau sur le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre est faible : 0,8% d'erreur, ce qui est logique car en tenant compte des ions $[\text{OH}^-]$ apportés par la dissociation de l'eau, la concentration en OH^- augmente faiblement, de 10^{-7} à $2,4 \cdot 10^{-7}$.