

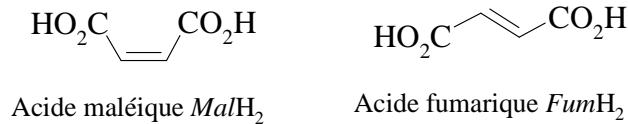
Devoir surveillé 1 – 22 septembre 2012 :

Chimie des solutions

Diagrammes E-pH

1. Propriétés comparées de deux diastéréoisomères

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique ($FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui-même obtenu par oxydation du benzène ou du butane), l'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit naturellement présent dans les fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

Cette partie est consacrée à l'étude de quelques propriétés de ces deux acides carboxyliques.

II.A – Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères

II.A.1) Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

II.A.2) Titrage de l'acide maléique seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'acide maléique est représentée **figure 7**.

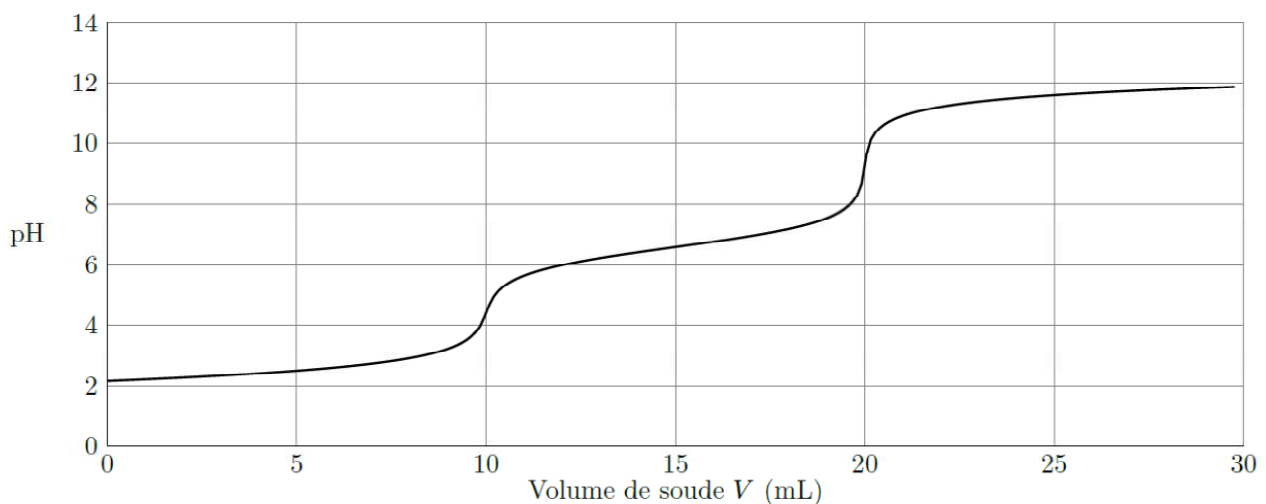


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

- Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0 .
- Évaluer très simplement $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.
- On donne $pK_{A1}(MalH_2/MalH^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$? Justifier.

II.A.3) Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée **figure 8**.

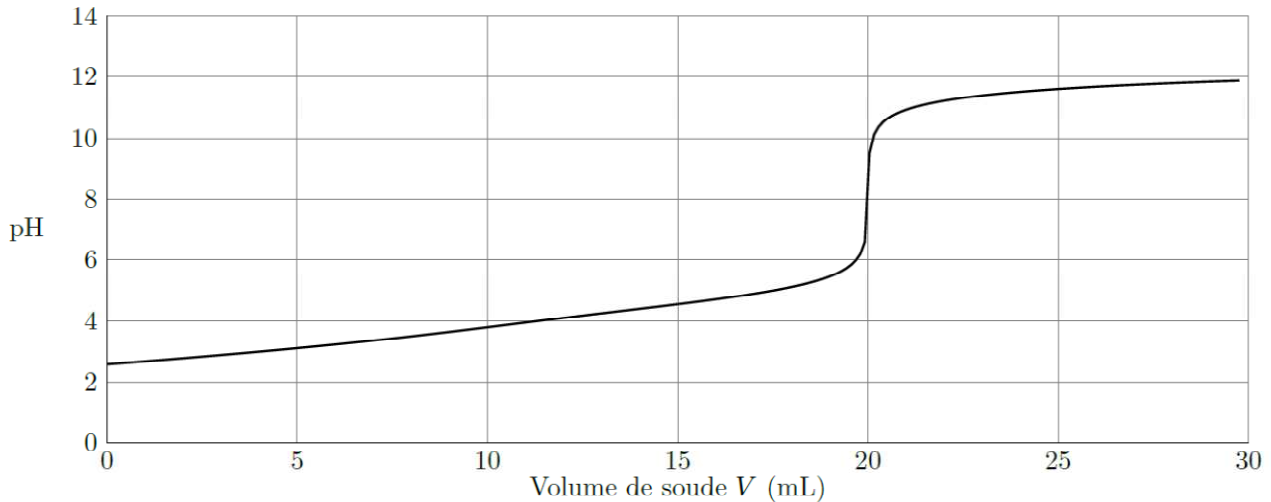


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont $pK_{A1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$ et $pK_{A2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5$.

II.A.4) Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée **figure 9**. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0$ mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100$ mol·L⁻¹.

- Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.
- Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

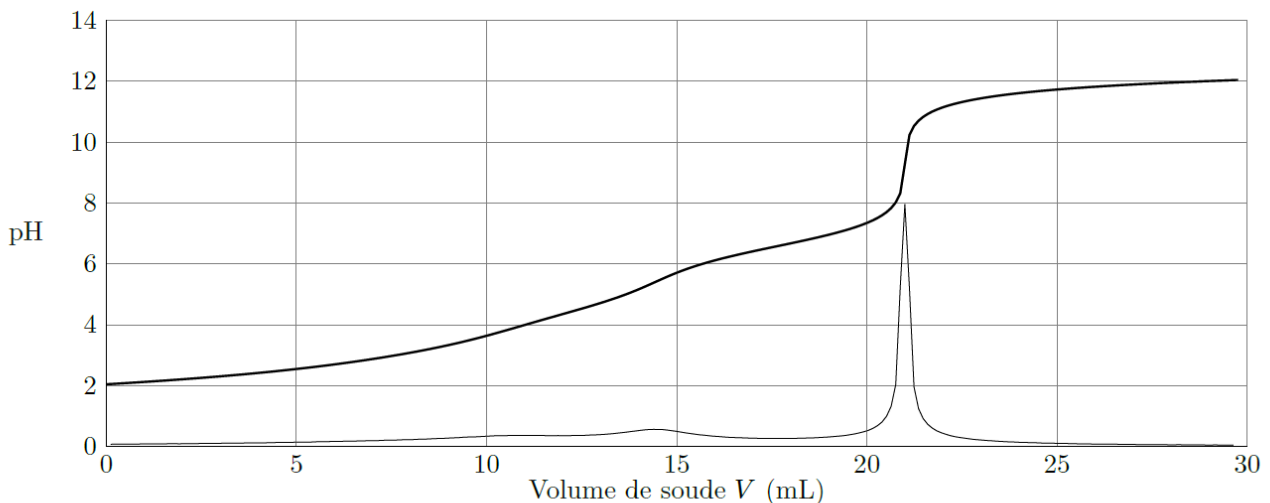


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

II.B – Solubilité des deux diastéréoisomères

L'objectif de cette partie est de purifier un échantillon d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau.

II.B.1) Rappeler très brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant.

Les solubilités massiques dans l'eau de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide benzoïque sont fournies ci-après. Ces solubilités seront considérées comme indépendantes de la présence éventuelle d'autres espèces dissoutes.

Solubilités, exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure.

	Acide maléique	Acide fumarique	Acide benzoïque
25 °C	790	7,0	2,4
100 °C	4000	100	75

II.B.2) La dissolution de ces acides dans l'eau est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier brièvement.

II.B.3) Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ? Quels sont ceux qui diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique ? Permettent-ils de prévoir quel est l'acide le plus soluble ?

II.B.4) On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique.

a) Calculer V_{\min} , le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C.

b) Avec ce volume V_{\min} d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C. Cet acide obtenu est-il pur ?

c) Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire V_{\min} ?

II.B.5) On envisage à présent la recristallisation dans l'eau d'un échantillon, contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique.

À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recristallisation dans le même volume V_{\min} d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

2. L'étain en solution

L'étain est un métal gris-argent, malléable, connu depuis l'antiquité. Il est majoritairement utilisé comme métal d'apport dans les alliages de brasure, dans la fabrication des bronzes et pour recouvrir les métaux afin de les protéger de la corrosion. Il est par ailleurs employé dans la mise en forme du verre plat ou incorporé dans des pièces de monnaie.

Diagramme E-pH de l'étain

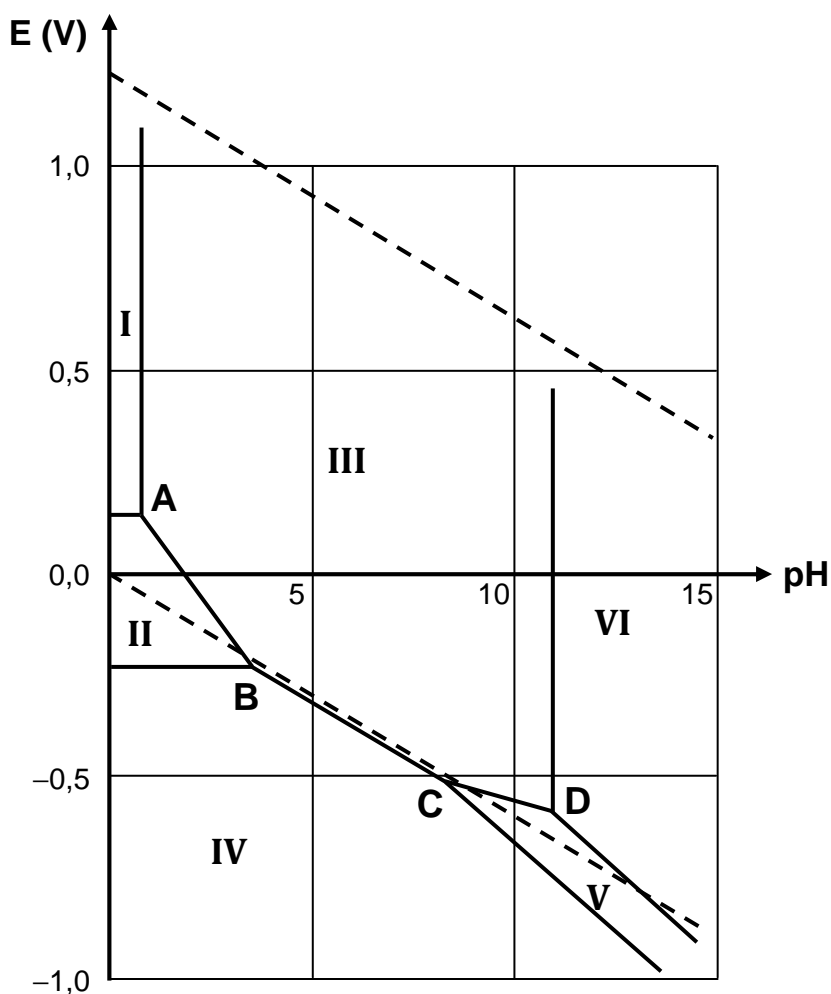


Figure 1

Ce diagramme, présenté sur la figure 1 en version simplifiée, a été établi à 25°C, en prenant en compte uniquement les espèces suivantes : $\text{Sn}(s)$, $\text{SnO}_2(s)$, $\text{HSnO}_2^-(aq)$, $\text{SnO}_3^{2-}(aq)$, $\text{Sn}^{2+}(aq)$ et $\text{Sn}^{4+}(aq)$. Le tracé des frontières a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes y est égale à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes. Sur la même figure sont portées en traits pointillés les droites correspondant aux couples de l'eau : $\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}^+/\text{H}_2(g)$.

L'étain est dans la 5^{ème} période et la 14^{ème} colonne de la classification périodique.

$$\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V (à } 25^\circ\text{C)}$$

Masses atomiques molaires, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16.

Potentils standard d'oxydoréduction (à 25°C et pH = 0)

Couple	Potentiel $E^\circ(\text{V})$	Couple	Potentiel $E^\circ(\text{V})$
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)}$	- 0,44	$\text{HSnO}_2^-_{(aq)} / \text{Sn}_{(s)}$	0,33
$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} / \text{Sn}_{(s)}$	- 0,14	$\text{I}_{2(aq)} / \text{I}^-_{(aq)}$	0,62
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$	0,09	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)} / \text{Cr}^{3+}_{(aq)}$	1,33
$\text{SnO}_2(s) / \text{Sn}^{2+}_{(aq)}$	0,14		

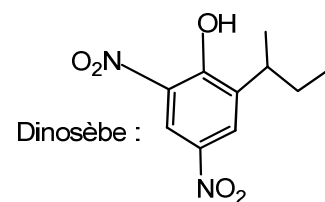
- A1.** Déterminer le nombre d'oxydation de l'étain pour chaque espèce. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de I à VI, attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. (présenter les résultats sous forme de tableaux)
- A2.** Dédurre du diagramme, en étant aussi précis que possible, la valeur du potentiel rédox standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et déterminer par le calcul, la pente de la droite **AB**.
- A3.** Retrouver par le calcul la valeur du pH au point **B** de dismutation de Sn^{2+} .
Quelle est l'équation de la réaction de dismutation de Sn^{2+} ?
Une autre espèce est-elle susceptible de se dismuter ? Si oui, comment mettre en évidence ce phénomène expérimentalement ?
- A4.** Montrer que le couple $\text{SnO}_2(s)/\text{SnO}_3^{2-}(aq)$ est un couple acide-base et déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a , exprimée pour deux protons échangés ; donner la valeur de $\text{p}K_a$.

Dosage du dinosèbe par l'étain

Certains nitrophénols, tels le dinosèbe, ont une activité herbicide. L'étain permet de le doser dans un échantillon commercial. Le protocole expérimental est proposé comme suit :

Prélever une masse $m = 2,0 \text{ g}$ de produit commercial, puis l'introduire dans une fiole jaugée ; compléter le volume à 500 mL, avec de l'eau. Y prélever un volume de 10 mL, puis le verser dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant ; ajouter au contenu du ballon des volumes de 10 mL d'acide éthanoïque glacial, de 6 mL d'acide chlorhydrique concentré et de 20 mL d'une solution de chlorure stanneux (Sn^{2+} , 2Cl^-) acidifiée. La solution de chlorure stanneux est à $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Porter ce mélange à ébullition pendant 30 min.



- A6.** Sous quelle forme soluble, en milieu très acide, les ions Sn^{2+} sont-ils oxydés ? Le dinosèbe, noté $\text{R}(\text{NO}_2)_2$, est réduit en $\text{R}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; en déduire l'équation de la réaction des ions stanneux sur le dinosèbe.

Le protocole expérimental se poursuit ainsi : refroidir le système, y ajouter quelques millilitres d'iodure de potassium (K^+ , I^-) et un peu d'empois d'amidon. Doser alors avec du dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'au virage au bleu-violet ; le volume de titrant versé est alors de 11,4 mL.

- A7.** Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'excès d'ions stanneux par les ions dichromates.

- A8.** Une fois que les ions Sn^{2+} ont été titrés, quelle espèce est oxydée ? Justifier l'apparition de la couleur bleu-violet. En déduire l'intérêt de l'introduction de quelques gouttes de solution d'ions iodure au cours de cette expérience.
- A9.** En déduire la quantité de matière de dinosèbe dans l'échantillon ainsi que le pourcentage massique de dinosèbe.
- A10.** Pourquoi faut-il titrer la solution de chlorure stanneux juste avant de l'utiliser ?

3. Quelques propriétés des ions cyanure

I.A - Étude structurale

I.A.1) Propriétés atomiques

- Rappeler la structure électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental.
- Comparer, en justifiant la réponse, l'électronégativité de l'atome de carbone à celle de l'atome d'azote.

I.A.2) Schéma(s) de Lewis

- Proposer un schéma de Lewis des ions cyanure (CN^-) qui satisfasse aux règles de stabilité maximale.
- Peut-on proposer une formule mésomère de la structure précédente ?

I.A.3) Diagramme d'orbitales moléculaires

- Sachant qu'il s'agit d'un diagramme non corrélé, donner l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène. Placer les électrons dans les différents niveaux obtenus.
- Sachant qu'il s'agit d'un diagramme corrélé, donner l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de diazote. Placer les électrons dans les différents niveaux obtenus.
- Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule C_2 serait-il corrélé ou non corrélé ? Justifier la réponse.
- Justifier la position relative des orbitales atomiques de valence des atomes de carbone et d'azote.
- Proposer, en justifiant la réponse, un diagramme d'orbitales moléculaires pour l'ion cyanure. Placer les électrons dans les différents niveaux obtenus.

I.B - Propriétés basiques des ions cyanure - Application en hydrométallurgie

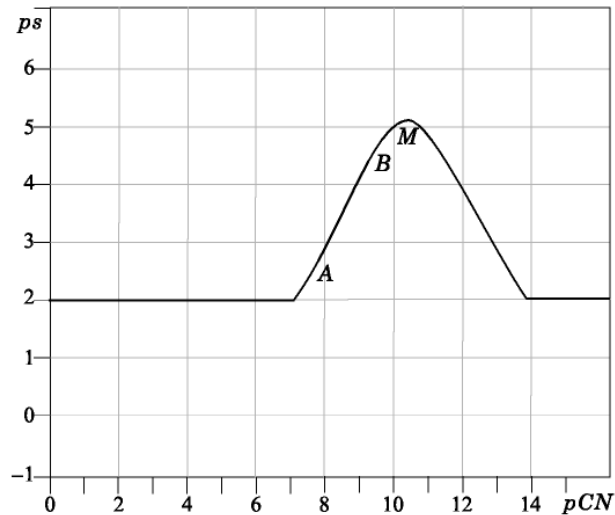
On se propose d'étudier les propriétés basiques des ions cyanure et d'analyser le principe d'extraction métallurgique de l'argent par cyanuration.

I.B.1) Propriétés basiques des ions cyanure

- Justifier les propriétés basiques des ions cyanure (au sens de Brönsted) et préciser la structure développée et la géométrie de son acide conjugué (l'acide cyanhydrique HCN).
- Déterminer le pH d'une solution aqueuse de cyanure de sodium (qui est un électrolyte fort) à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer le potentiel d'une solution aqueuse de cyanure de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ maintenue à $\text{pH} = 11$ par ajout de soude et saturée en dioxygène (on prendra une pression en dioxygène égale à $0,2 \text{ bar}$).

I.B.2) Propriétés complexantes des ions cyanure

On a tracé sur la figure 1 la courbe $ps = f(pCN)$ pour le cyanure d'argent. $ps = -\log s$ où s représente la solubilité du cyanure d'argent et pCN est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion cyanure : $pCN = -\log [CN^-]$.



a) À partir de l'analyse du tracé de la figure 1, représenter sur un axe pCN les domaines de prédominance ou d'existence des ions Ag^+ , du précipité $AgCN$ et du complexe $Ag(CN)_2^-$ formé entre les ions cyanure et les ions argent.

b) Déterminer à l'aide de la courbe la valeur du produit de solubilité du cyanure d'argent.

Retrouver par un calcul approprié l'équation de la droite AB et les coordonnées du point M qui correspond au maximum de la courbe.

I.B.3) Diagrammes potentiel- pCN

a) Tracer le diagramme potentiel- pCN pour le couple $Ag(I)/Ag$ pour des valeurs de pCN comprises entre 0 et 16. On considérera une concentration totale en argent (I) dissous de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On adoptera impérativement les échelles suivantes: abscisse : 1 cm par unité de pCN ; ordonnée : 1 cm pour 0,2 V. L'axe des potentiels sera compris entre -1,4 et 1,4 V.

b) Superposer au diagramme précédent celui du couple $Zn(II)/Zn$. On prendra égale à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration totale en zinc (II) dissous.

Données :

Dans tout le problème $T = 298 \text{ K}$.

On prendra $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$;

Numéro atomique : C 6 ; N 7 ; O 8 ;

Energie des orbitales atomiques de valence (eV) :

C : - 19,4 et - 10,7 ; N : - 25,6 et - 12,9 ; O : -32,4 et - 15,9.

On note K_a la constante d'acidité du couple (acide cyanhydrique HCN /cyanure ^-CN) : $pK_a = 9,2$.

Potentiel standard :

$E^\circ (Ag^+ / Ag) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (Zn^{2+} / Zn) = - 0,76 \text{ V}$; $E^\circ (O_2 \text{ gaz} / H_2O) = 1,23 \text{ V}$.

On note β la constante globale de formation du complexe $Ag(CN)_2^-$: $\log \beta = 21,0$.

On note β' la constante globale de formation du complexe $Zn(CN)_4^{2-}$: $\log \beta' = 16,8$