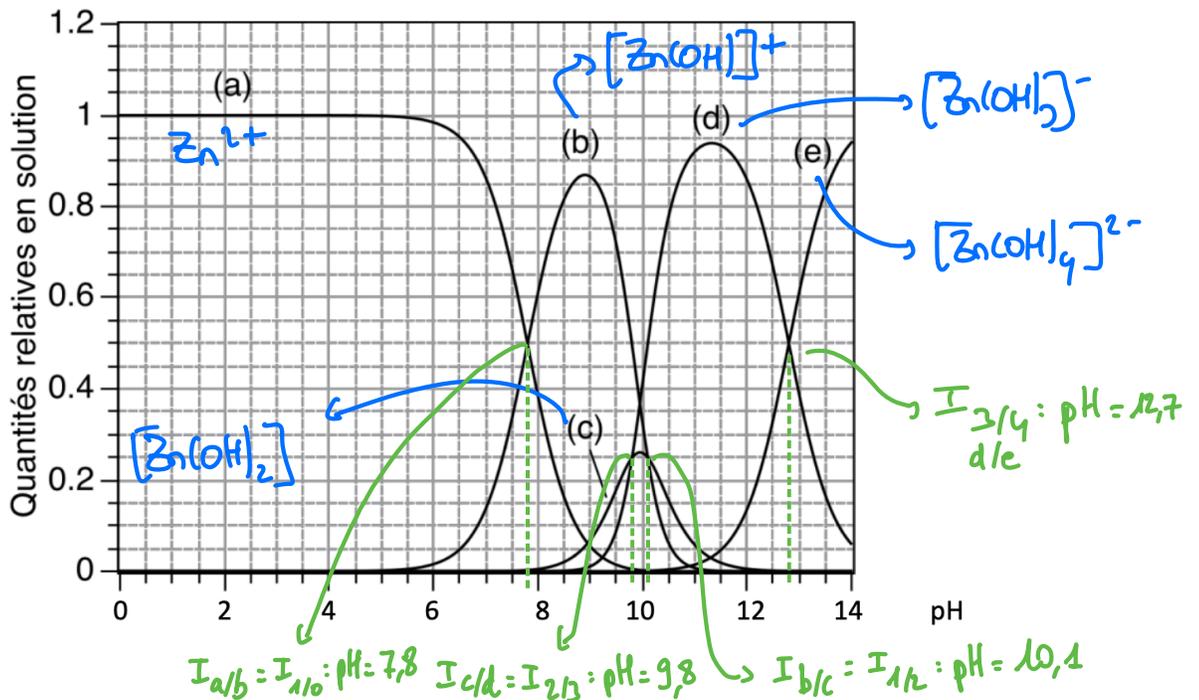


DNS2 – Solutions aqueuses (PCSI) et complexes (PC) (à rendre le 24 septembre)

1 - ZINC (EXTRAIT MINES 2021)

① Plus le pH est élevé, plus l'ion  $\text{HO}^-$  est abondant, plus les complexes à fort nombre de ligands hydroxo ont de chances de prédominer.



⚠ On note que le complexe dihydroxozincate ne prédomine jamais.

② Une méthode consiste à déterminer les valeurs de  $pK_{di}$ , logarithme des constantes de dissociation successives associées aux équations de réactions

$$\text{ML}_i(\text{aq}) = \text{ML}_{i-1}(\text{aq}) + \text{L}(\text{aq}) \quad K_{di}$$

À l'équilibre chimique  $K^\circ = Q_r \Rightarrow K_{di} = \frac{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}{[\text{ML}_i] c^\circ}$

lorsque les courbes de répartition de deux complexes successifs se croisent, alors  $[\text{ML}_i] = [\text{ML}_{i-1}] \Rightarrow K_{di} = \frac{[\text{L}]_{\text{intersection}}}{c^\circ}$

$pK_e = \text{pH} + \text{pOH}$

$\Rightarrow pK_{di} = \text{pL}_{\text{intersection}} = \text{pOH}_{\text{intersection}}$

$\Rightarrow pK_{di} = pK_e - \text{pH}_{\text{intersection}}$

$pK_{di}$	Complexes impliqués	Intersection	Valeur pH	Valeur $pK_{di}$
$pK_{d1}$	M et $ML$	a / b	7,8	$pK_{d1} = 6,2$
$pK_{d2}$	$ML$ et $ML_2$	b / c	10,1	$pK_{d2} = 3,9$
$pK_{d3}$	$ML_2$ et $ML_3$	c / d	9,8	$pK_{d3} = 4,2$
$pK_{d4}$	$ML_3$ et $ML_4$	d / e	12,7	$pK_{d4} = 1,3$

Les constantes de formation globale se déduisent de constantes de formation, (ou dissociation) successives par la relation :

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log K_{fi} = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

$\log \beta_1 = 6,2$	$\log \beta_3 = 14,3$
$\log \beta_2 = 10,1$	$\log \beta_4 = 15,6$

$$(\beta_1 = 10^{6,2} ; \beta_2 = 10^{10,1} ; \beta_3 = 10^{14,3} ; \beta_4 = 10^{15,6})$$

- ③ La prédominance correspond au cas où la concentration d'un complexe devient supérieure à celle des autres complexes (ou de l'ion  $Zn^{2+}$ ). Ici, on note que le complexe  $[Zn(OH)_2]$  ne prédomine jamais.



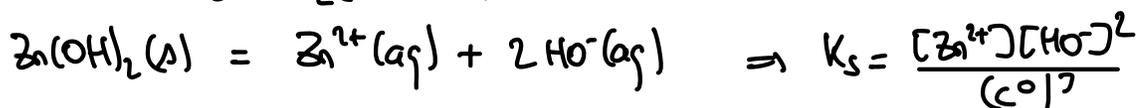
④  $C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}]$

$$= [Zn^{2+}] \left( 1 + \frac{[ML]}{[M]} + \frac{[ML_2]}{[M]} + \frac{[ML_3]}{[M]} + \frac{[ML_4]}{[M]} \right)$$

notations simplifiées.

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] \left( 1 + \beta_1 \left( \frac{[L]}{[C^0]} \right) + \beta_2 \left( \frac{[L]}{[C^0]} \right)^2 + \beta_3 \left( \frac{[L]}{[C^0]} \right)^3 + \beta_4 \left( \frac{[L]}{[C^0]} \right)^4 \right)$$

lorsque le solide  $Zn(OH)_2(s)$  existe, il coexiste avec ses ions.



$$K_s = \frac{[Zn^{2+}][HO^-]^2}{(c^0)^2} = \frac{[Zn^{2+}][L]^2}{(c^0)^2}$$

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] \left( 1 + \beta_1 \left( \frac{[L]}{c^0} \right) + \beta_2 \left( \frac{[L]}{c^0} \right)^2 + \beta_3 \left( \frac{[L]}{c^0} \right)^3 + \beta_4 \left( \frac{[L]}{c^0} \right)^4 \right)$$

$$= K_s \left( \frac{c^0}{[L]} \right)^2 \left( 1 + \beta_1 \left( \frac{[L]}{c^0} \right) + \beta_2 \left( \frac{[L]}{c^0} \right)^2 + \beta_3 \left( \frac{[L]}{c^0} \right)^3 + \beta_4 \left( \frac{[L]}{c^0} \right)^4 \right)$$

$$C_{Zn} = K_s \left( \left( \frac{c^0}{[L]} \right)^2 + \beta_1 \left( \frac{c^0}{[L]} \right) + \beta_2 + \beta_3 \left( \frac{c^0}{[L]} \right) + \beta_4 \left( \frac{c^0}{[L]} \right)^2 \right)$$

$$\text{or } K_e = \frac{[H^+][HO^-]}{(c^0)^2} \Rightarrow \frac{[L]}{c^0} = K_e \frac{c^0}{[H^+]} = \frac{K_e}{h} \text{ avec } h = \frac{[H^+]}{c^0}$$

$$C_{Zn} = K_s \left( \left( \frac{h}{K_e} \right)^2 + \beta_1 \frac{h}{K_e} + \beta_2 + \beta_3 \frac{K_e}{h} + \beta_4 \left( \frac{K_e}{h} \right)^2 \right)$$

$$\text{avec } h = 10^{-pH}$$

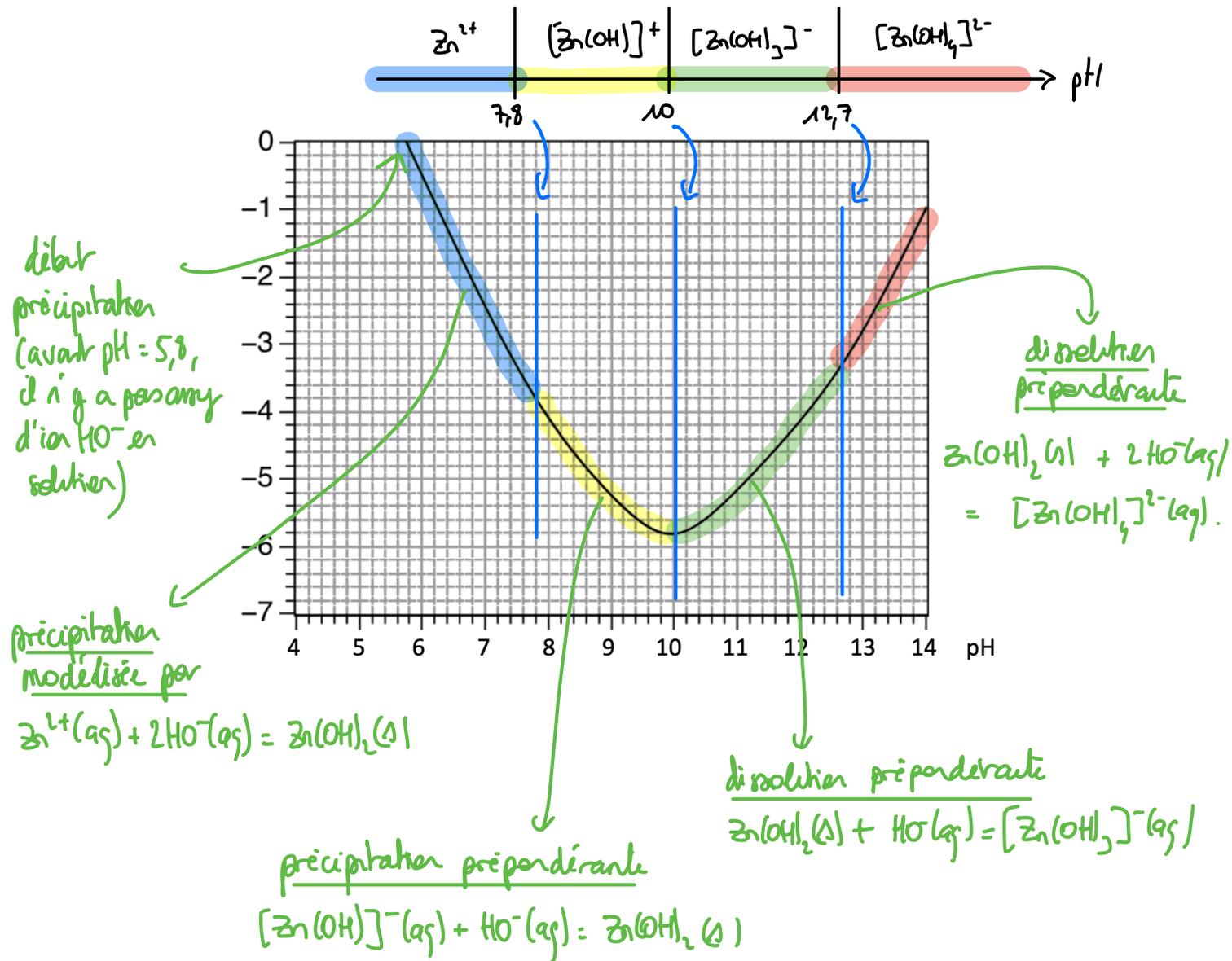
Rq: plus le pH est élevé, plus h est faible, plus les complexes à fort nbe de ligands hydroxo prédominent. → cohérent.

⑤ En introduisant la soude progressivement dans une solution aqueuse, on note qu'jusqu'à pH environ 6, la concentration  $C_{Zn}$  reste constante. Par conséquent, si des transformations ont lieu, elles ne diminuent pas la concentration totale en espèces hydrosolubles du zinc.

Entre pH ~ 6 et pH ~ 10,  $C_{Zn}$  diminue: l'introduction d'ions  $HO^-$  entraîne une diminution de la concentration totale en zinc dissous: cela traduit une précipitation de l'hydroxyde de zinc (une partie du zinc passe à l'état solide).

Entre pH ~ 10 et pH = 14,  $C_{Zn}$  augmente: cela traduit une dissolution progressive du précipité par formation de hydroxocomplexes hydrosolubles  $[Zn(OH)_3]^-$  et  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  qui prédominent au-dessus du pH = 10.

En confrontant le diagramme de prédominance des complexes hydrozincates et la courbe ci-dessus, il est possible de proposer des réactions prépondérantes pour modéliser la précipitation ou la dissolution en ne faisant intervenir que les espèces les + représentatives du milieu.



⑤ Dans la zone de pH où  $[Zn(OH)]^+$  prédomine, pH compris entre 7,8 et 10.

$$C_{Zn} \approx [Zn(OH)^+] = \frac{K_s \beta_1}{K_e} h \Rightarrow \boxed{\log\left(\frac{C_{Zn}}{C_0}\right) = pK_e - pK_s + \log \beta_1 - pH}$$

fonction décroissante du pH

Dans la zone de pH comprise entre 10 et 12,7, le complexe  $[Zn(OH)_2]^-$  prédomine :

$$C_{Zn} \approx [Zn(OH)_2^-] = \frac{K_s}{h} \beta_2 K_e \Rightarrow \boxed{\log\left(\frac{C_{Zn}}{C_0}\right) = \log \beta_2 - pK_s - pK_e + pH}$$

fonction croissante du pH.  
 $\Rightarrow$  minimum existe.

⑦ Il ne sert à rien de considérer la fonction  $C_{Zn} = f(h)$  dans sa forme complète. L'analyse chimique a prouvé la prépondérance de certains termes sur des plages de pH données.

Ainsi, autour du minimum à  $pH \sim 10$ , les complexes  $Zn(OH)^+$  et  $Zn(OH)_2$  prédominent.

$$C_{Zn} \approx K_s \left( \beta_1 \frac{h}{K_e} + \beta_3 \frac{K_e}{h} \right)$$

À niveau du minimum :

$$\frac{dC_{Zn}}{dh} = 0$$

$$0 = K_s \left( \frac{\beta_1}{K_e} - \frac{\beta_3 K_e}{h^2} \right)$$

$$\Rightarrow h = K_e^2 \frac{\beta_3}{\beta_1} \Rightarrow \boxed{pH = pK_e + \frac{1}{2} (\log \beta_1 - \log \beta_3)}$$

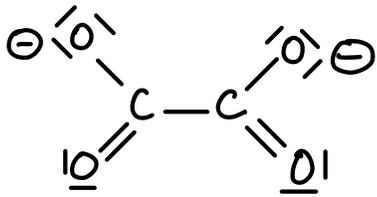
$$pH_{\min} = 14 + \frac{1}{2} (6,1 - 14,3) = 9,9 \rightarrow \text{cohérent.}$$

⚠ il ne sert à rien de faire l'étude en faisant apparaître explicitement  $[H^+]$ .  
La fonction logarithme est monotone : un extrémum de la courbe  $\log(C_{Zn}/\rho_0) = f(pH)$  induit un extrémum sur la courbe  $C_{Zn} = f(h)$ .

L'omission du terme relatif au complexe  $[Zn(OH)_2]^{aq}$  (qui est une espèce de nature différente des précipités même si elles partagent la même formule) ne change rien au résultat car la contribution de cette espèce minoritaire est indépendante du pH.

## 2. COBALT (Flins 2004)

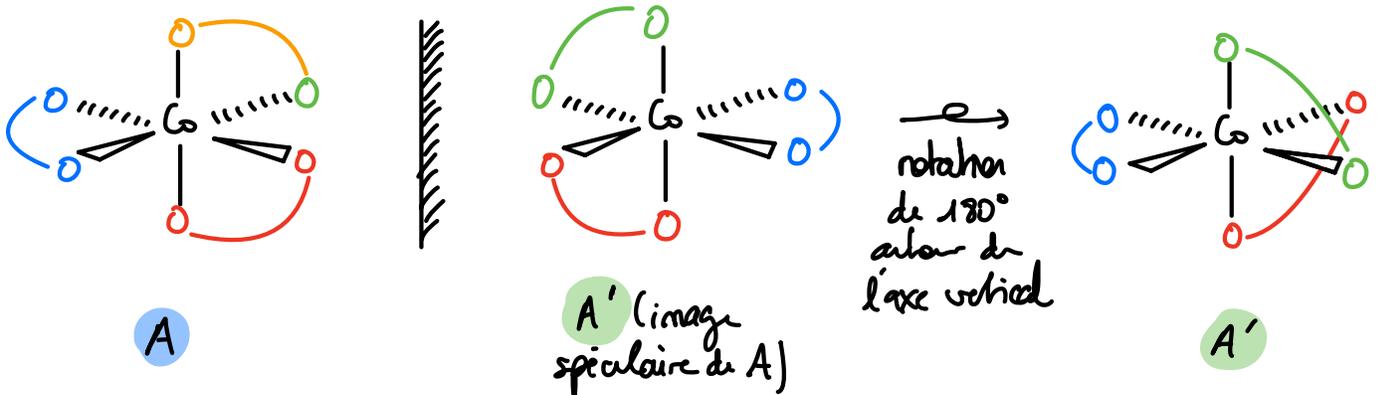
①  $C_2O_4^{2-}$  : Noe de valence ;  $2 \times 4 + 4 \times 6 + 2 = 34 \rightarrow 17$  doublets



ligand bidenté (la géométrie biponale plane autour des atomes de carbone permet à 2 atomes d'oxygène de "pointer" vers le centre métallique, mais pas aux 4 atomes simultanément)

② Complexe trioxalato-cobaltate (III).

③ Le ligand bidenté est symbolisé ci-dessous par un pont . La "longueur" du ligand ne permet pas de relier deux positions opposées, mais seulement deux positions adjacentes.

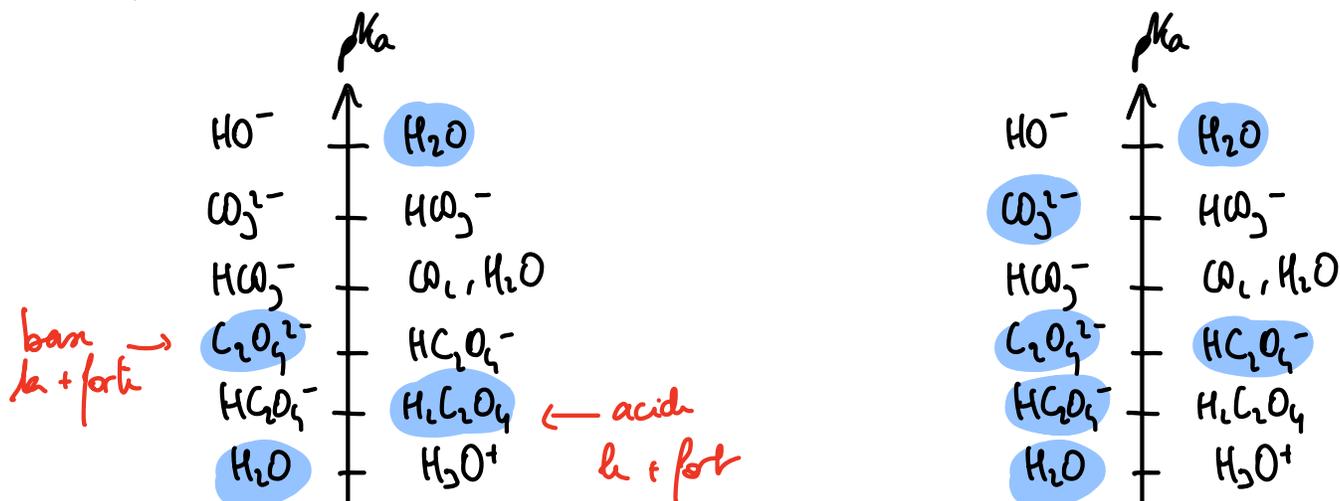


A et A' sont non superposables même après des rotations.  
A est donc chirale et le couple A/A' est de une relation d'énantiomérie.

④ Le dédoublé d'un mélange d'énantiomères s'opère en introduisant une espèce chimique énantiope qui réagit différemment avec chacun des deux énantiomères. (2 énantiomères ont les mêmes propriétés physiques sauf par ce qui concerne l'activité optique et les mêmes propriétés chimiques sauf vis-à-vis d'espèces chirales).

Les espèces formées sont séparables car diastérisomères : ici un produit est soluble dans le solvant choisi, mais pas l'autre (précipitation sélective). Une fois séparés, les énantiomères doivent être régénérés ce qui suppose que la transformation impliquant l'espèce énantiopure soit réversible.

⑤ Le mélange initial d'acide oxalique et d'ion oxalate fait intervenir des espèces incompatibles (voir échelle de  $pK_a$  à gauche). Comme l'ion oxalate est en excès, le mélange initial contient après échange d'ion hydrogène :  $HC_2O_4^{2-}$  (0,020 mol) et  $C_2O_4^{2-}$  (0,040 mol).



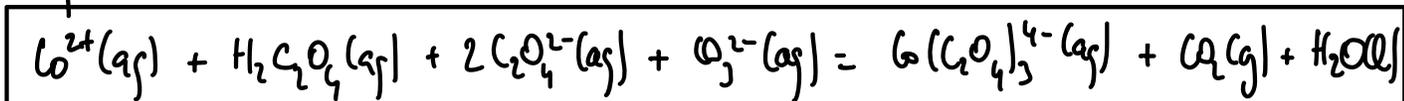
Avant introduction de l'ion carbonate

Après introduction de l'ion carbonate

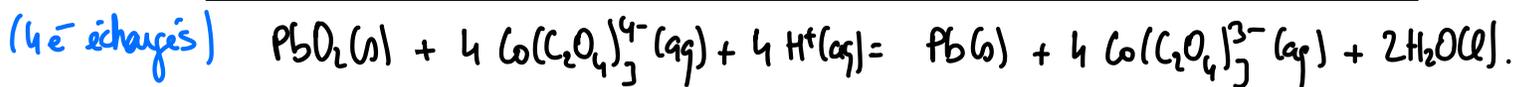
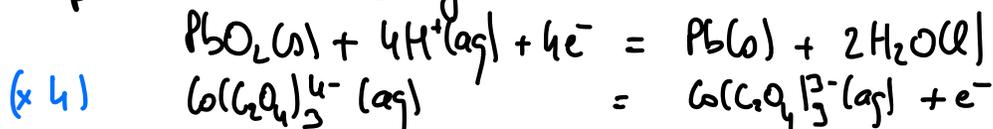
L'ion carbonaté ajouté (étape b) est incompatible avec l'acide hydrogéoxyalate  $HC_2O_4^-$ . La protonation de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  fournit l'ion hydrogéoxyalate  $HCO_3^-$  lui aussi incompatible avec l'ion carbonaté. Cet ion, en quantité exactement suffisante, permet de protoner l'ion  $HCO_3^-$  et ainsi former du dioxyde de carbone dissous  $CO_2, H_2O$  qui génère, une fois la solution saturée, un dégagement gazeux de  $CO_2$ .

Parallèlement, l'ion oxalate formé est oxydé par l'ion cobalt(III). L'observation des quantités de matière apportées (3 équivalents d'oxalate pour un équivalent d'ion cobalt) montre que le mélange est stoechiométrique.

L'équation de réaction modélisant la transformation globale est :



⑥ À la fin de l'étape b, le complexe présente un nombre d'oxydation +II par le cobalt alors que dans le complexe cible, ce nombre d'oxydation vaut +III. L'oxyde de plomb sert alors d'oxydant :



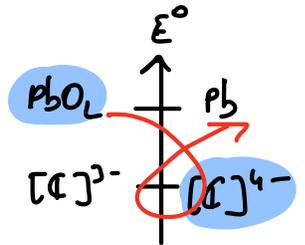
l'acide éthanoïque sert à apporter les ions hydrogène nécessaires.  
 l'oxyde de plomb est apporté dans les proportions stoechiométriques  
 ( $n(\text{PbO}_2)/4 = n(\text{complexe})/1$ ).

le plomb solide formé est séparé des autres espèces par filtration, le complexe étant hydrosoluble.

⑦ D'après le cours de PC5I (voir démo de la cours de PC5\*).

$$K_{\text{redox}}^0 = 10^{\frac{4}{0.06} (E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) - E^\circ(\text{complexe}))} = 10^{59}$$

la réaction a une constante d'équilibre suffisamment grande par rapport la transformation totale.



⑧ Voir questions précédentes : toute la synthèse est menée dans les proportions stoechiométriques. Si tous les transformations sont totales, il ne reste pas de traces de réactifs non convertis, mais cette situation est rare. Seul l'acide éthanoïque est introduit en excès.

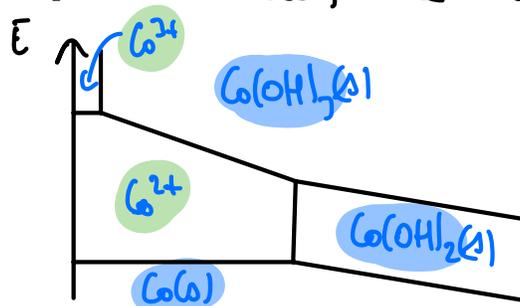
⑨ le lavage d'un solide sert à retirer les espèces chimiques non désirées à la surface du solide. (le lavage ne permet pas de retirer les impuretés présents au cœur des grains : c'est le rôle d'une recristallisation).

Diverses espèces réactives peuvent être présentes (acide éthanoïque en particulier) et sont évacuées de la surface des grains.

le solide ne peut correspondre à une formule chimique chargée. le complexe chargé négativement précipité à froid avec un cation. la formule du sel recueilli doit être  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

⑩ Les espèces sont classées verticalement selon la valeur du n° d'oxydation du cobalt, et horizontalement par position de part et d'autre d'une verticale, deux espèces partageant le même NO(Co) avec à droite la + basique.

NO(Co)	Espèces
+ III	$\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}(\text{OH})_3$
+ II	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Co}(\text{OH})_2$
0	$\text{Co}(\text{s})$



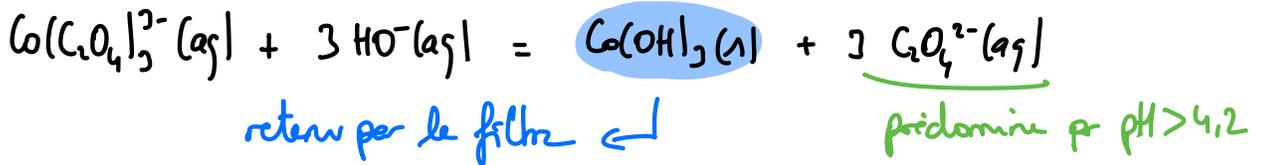
une réponse sur forme de diagramme schématisé est toujours plus lisible.



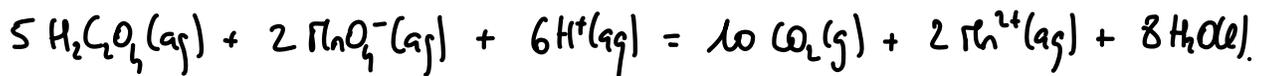
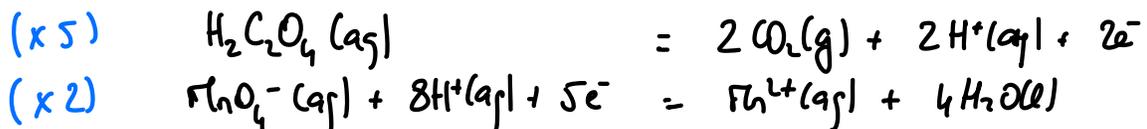
domaine de prédominance (soluble)  
domaine d'existence (solide).

(11) la di-complexation menée en "h" puis la basification "i" conduit à la formation de l'hydroxyde de cobalt(III)  $\text{Co(OH)}_3(\text{s})$ .

Aucun réducteur n'ayant été introduit à ce stade, le cobalt est au même nombre d'oxydation que dans le complexe.



(12) l'ion oxalate présent dans le filtrat est transformé en acide oxalique en milieu acide. l'acide oxalique est le réducteur conjugué du dioxyde de carbone. l'ion permanganate agit comme oxydant.



(13) si la formule du sel est  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , une quantité de matière  $n = \frac{m}{M}$  fournit  
 | une quantité de matière  $n$  du solide  $\text{Co(OH)}_3$  sur le filtre  
 | une quantité de matière  $3n$  d'acide oxalique dans le filtrat.

la solution (S) contient  $3n$  d'acide oxalique, mais la prise d'essai n'utilise que  $1/4$  de cette solution, soit  $\frac{3}{4}n$ .

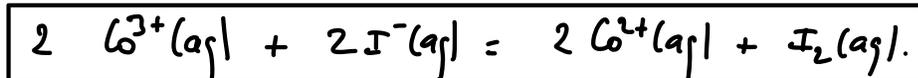
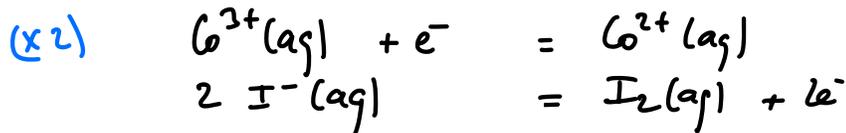
À l'équivalence du titrage,  $\frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{théor}}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{réel}}}{2}$

$$\Rightarrow \frac{1}{5} \times \frac{3}{4} n = \frac{c_T V_8}{2} \Rightarrow \boxed{n = \frac{10}{3} c_T V_8}$$

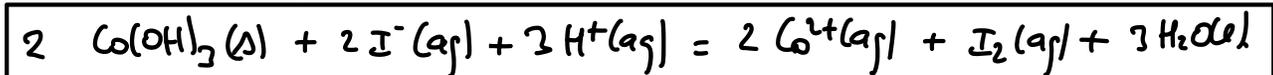
Cependant, comme la question demande la quantité de matière d'ion oxalate dans le complexe (échantillon de masse  $m$ ), il faut reporter

$$\boxed{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{total}} = 4 n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{théor}} = 10 c_T V_8}$$

(14) l'ion iodure se le réducteur conjugué du diiode formé.  
celui-ci se forme par suite de l'oxydation de l'ion iodure par le cobalt(III).



si l'on veut faire apparaître la formule initiale du solide.



Rg: en toute rigueur,  $\text{I}_2$  étant très peu soluble dans l'eau, il est probable que celui-ci soit complexé par l'ion iodure en excès pour former l'ion triiodure  $\text{I}_3^-$ .



(15) 1,7g d'iodure de potassium correspond à une quantité de matière  
 $n_{\text{KI}} = \frac{1,7}{40 + 127} = 10 \text{ mmol}$ .

0,9g de solide de formule  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  a été mis en œuvre,  
 soit  $n \approx \frac{0,9}{2 \times 40 + 59 + 3 \times (2 \times 12 + 4 \times 16)} \approx 2 \text{ mmol}$

le traitement du sel de complexe doit fournir 2 mmol de  $\text{Co(OH)}_2$ .  
 la quantité de matière d'ion iodure juste suffisante est 4 mmol  
 (ou plutôt 6 mmol pour former l'ion  $\text{I}_3^-$ ).  
 l'ion iodure est bien introduit en excès.

Pour vérifier expérimentalement que c'est le cas, il est possible d'en ajouter une nouvelle portion de spatule. Si KI a été initialement introduit en défaut, alors tout l'ion cobalt  $\text{Co}^{3+}$  n'a pas été converti. Un nouvel ajout devrait permettre de convertir l'ion  $\text{Co}^{3+}$  restant ce qui se traduit caractériquement par une brunissement plus intense du milieu (formation de diiode ou d'ion triiodure).

①6 L'intégralité du solide  $\text{Co(OH)}_2$  a été utilisée par le second titrage : il contient la totalité du cobalt présent dans le sel de complexe.

Il s'agit d'un titrage indirect :

L'ion cobalt a été transformé ce qui permet conjointement de former du diiode facile à titrer.

D'après l'équation de R° précédente,

$$\frac{n_{\text{Co transformé}}}{2} = n_{\text{I}_2 \text{ formé}}$$

Le titrage du diiode par l'ion thiosulfate est modelisé par la réaction d'équation :



$$n_{\text{I}_2 \text{ titré}} = n_{\text{I}_2 \text{ formé}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé } 0 \rightarrow \text{V}_g}}{2}$$

Bilan

$$n_{\text{Co}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_T' V_g$$

①7 la formation d'un équivalent de diiode utilise 2 équivalents d'ions cobalt d'après 14.

Avec l'hypothèse  $\text{Co(OH)}_2$  :  $n_{\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]} = n_{\text{Co(OH)}_2} = n_{\text{Co}^{2+}} = \frac{1}{2} n_{\text{I}_2} = C_T' V_g$

Avec l'hypothèse  $\text{Co}_2\text{O}_3$  :  $n_{\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]} = \frac{1}{2} n_{\text{Co}_2\text{O}_3} = n_{\text{Co}^{2+}} = \frac{1}{2} n_{\text{I}_2} = C_T' V_g$

=> ds les 2 cas, la relation entre la quantité de matière de complexe dans l'échantillon testé (mass m) et la quantité de matière d'ion thiosulfate versée à l'équivalence est inchangée.

=> ne pas être sûr de la formule chimique du solide n'importe pas tant qu'il s'agit d'une espèce où le cobalt est exclusivement au nombre d'oxydation +III.

①8  $n_{\text{oxalate}} = 10 C_T V_g = 6 \text{ mmol}$   
 $n_{\text{cobalt}} = C_T' V_g = 2 \text{ mmol}$  ) il y a 3 fois plus de cobalt que d'ion oxalate dans le complexe => cohérent avec l'hypothèse initiale.

Formule du solide confirmée :

