

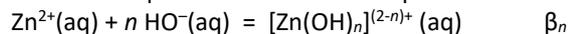


## DNS2 – Solutions aqueuses (PCSI) et complexes (PC) (à rendre le 24 septembre)

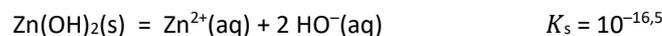
### 1 – Zinc : de l'ion en solution au matériau (extrait Mines 2021)

Le zinc peut se présenter en solution aqueuse sous la forme de plusieurs espèces chimiques hydrosolubles :  $Zn^{2+}(aq)$ ,  $[Zn(OH)]^+(aq)$ ,  $[Zn(OH)_2](aq)$ ,  $[Zn(OH)_3]^{-}(aq)$  et  $[Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$ .

On notera  $\beta_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) les constantes d'équilibre associées aux équations de réaction de la forme :



Un précipité de formule  $Zn(OH)_2(s)$  peut également se former. On notera  $K_s$  la constante d'équilibre associée à la réaction d'équation :



Le digramme de répartition des espèces hydrosolubles contenant le zinc est présenté ci-dessous en fonction du pH.

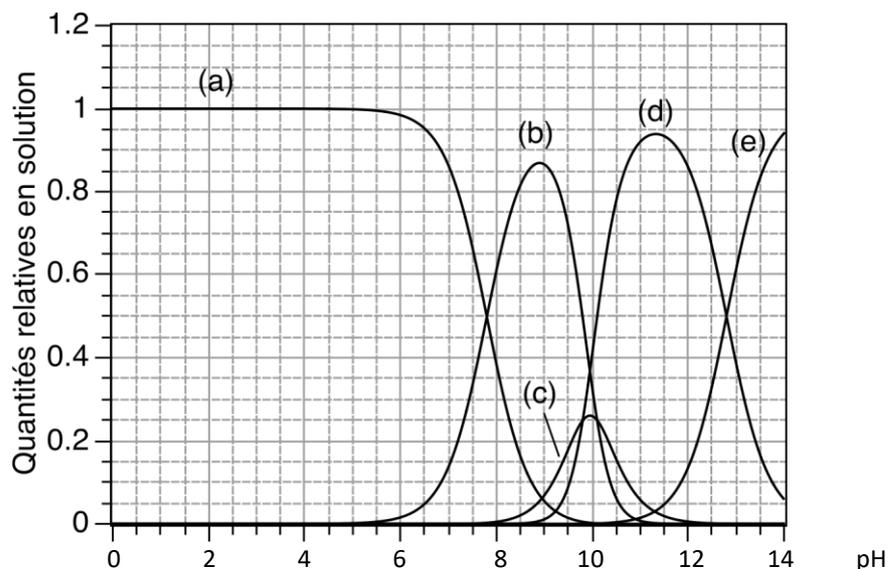
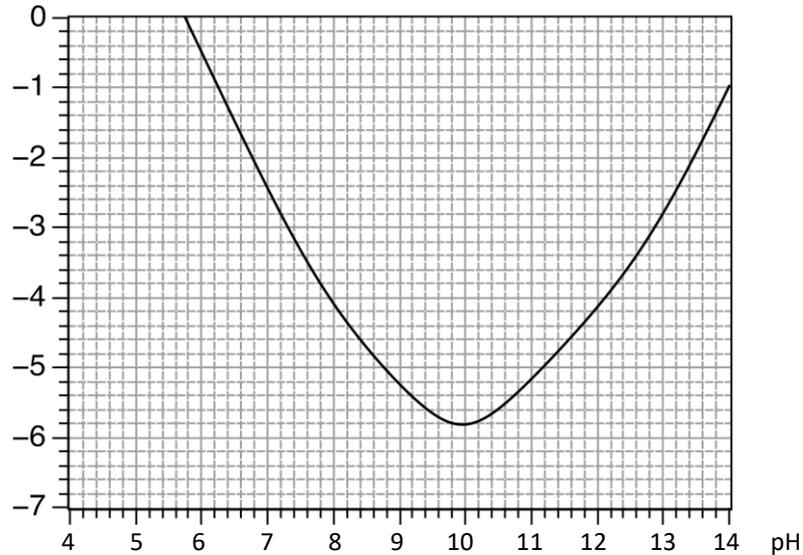


Figure 1 – Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse (ou diagramme de répartition)

1. Attribuer les courbes de répartition de la figure 1 aux différentes espèces en solution.
2. En exploitant la figure 1, déterminer les valeurs des constantes d'équilibre  $\beta_n$ . Expliciter le raisonnement.
3. Dresser un diagramme de prédominance des hydroxocomplexes du zinc.
4. En notant  $C_{Zn}$  la concentration totale en élément zinc dissous à saturation en  $Zn(OH)_2$ , exprimer  $C_{Zn}$  comme une fonction du pH et des constantes thermodynamiques  $K_s$ ,  $\beta_n$  et  $K_e = 10^{-14}$  (produit ionique de l'eau).

La figure 2 représente la courbe  $\log(C_{Zn}/C^\circ)$ , où  $C_{Zn}$  est la concentration totale en élément zinc dissous en solution aqueuse et  $C^\circ$ , la concentration standard  $C^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figure 2** – courbe  $\log(C_{Zn}/C^\circ)$  en fonction du pH

5. Sans utiliser la formule précédente, justifier qualitativement l'existence d'un minimum sur la courbe de la figure 2. On pourra appuyer la réponse sur l'analyse d'une situation fictive dans laquelle de la soude serait progressivement introduite dans une solution acide contenant l'ion  $Zn^{2+}$ .
6. En s'appuyant sur la réponse à la question 3 et en introduisant des approximations, proposer une modélisation affine par morceaux de la courbe  $\log(C_{Zn}/C^\circ) = f(\text{pH})$  autour du minimum local.
7. Déterminer par calcul la valeur du pH correspondant au minimum local.

## 2 – Complexes du cobalt(III) (extrait Mines 2004)

L'étude des complexes du cobalt(III) a permis à Werner et Jorgensen de mettre en place, dans les années 1890 – 1930, l'essentiel des connaissances sur la structure des ions complexes et leur mode de réactivité. En effet, les complexes du cobalt(III) sont excessivement nombreux et souvent très stables en solution aqueuse. La vitesse d'échange entre ligands est, à ce propos, souvent très faible, ce qui a permis de préciser les mécanismes de ces réactions. Dans la très grande majorité de ces complexes, l'ion cobalt(III) a un environnement de type octaédrique, ce qui induit des propriétés stéréochimiques intéressantes.

### Données numériques (les valeurs numériques ont été arrondies) :

Pression standard :  $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Concentration molaire standard :  $c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

$\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ , F étant la constante de Faraday.

Numéros et masses molaires atomiques :

Z	H	C	N	O	K	Co	I
	1	6	7	8	19	27	53
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1,0	12	14	16	40	59	127

Rayons ioniques et/ou atomiques :

$r_{\text{Co}} = 125 \text{ pm}$      $r_{\text{Co}^{2+}} = 79 \text{ pm}$      $r_{\text{Co}^{3+}} = 69 \text{ pm}$      $r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$

Potentils standard d'oxydoréduction  $E^\circ$  (V) à T = 298 K et à pH = 0 :

$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} / \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	$\text{I}_3^- / \text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$E^\circ_1 = 0,57 \text{ V}$	$E^\circ_2 = 0,52 \text{ V}$	$E^\circ_3 = 0,08 \text{ V}$	$E^\circ_6 = 1,45 \text{ V}$	$E^\circ_7 = 1,51 \text{ V}$	$E^\circ_8 = -0,60 \text{ V}$

$pK_A$  des couples acide-base, à T = 298 K :

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H} / \text{H}_3\text{CCO}_2^-$
1,2	4,2	6,4	10,6	4,8

### A – Structure d'un ion complexe du cobalt(III)

- Proposer un schéma de Lewis pour l'ion oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Qualifier la denticité de ce ligand.
- Nomme le complexe  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  en nomenclature systématique.
- Le complexe  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  est de géométrie octaédrique. Représenter ce complexe dans l'espace. Montrer qu'il est chiral. Dénombrer les stéréoisomères possibles et identifier les relations de stéréoisomérisie de configuration entre eux.
- Un mélange racémique de deux complexes énantiomères a pu être dédoublé par précipitation sélective en utilisant une espèce chimique particulière. Préciser la propriété que doit vérifier l'espèce chimique utilisée pour assurer la séparation des énantiomères et présenter en 5 lignes maximum, le principe de la séparation de deux énantiomères.

*Remarque* : la séparation des énantiomères de tels ions complexes a permis à Werner d'apporter la preuve de l'environnement octaédrique dans ces complexes et de montrer que la chiralité moléculaire pouvait être observée en l'absence d'atomes de carbone asymétriques.

## B – Préparation et analyse d'un complexe du cobalt

Dans cette partie, la synthèse et l'analyse du complexe  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  sont étudiées.

### B1 – Mode opératoire de synthèse

Le mode opératoire suivant est proposé :

- a. Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, introduire un échantillon d'acide oxalique (masse  $m_1 = 5,0$  g d'acide oxalique dihydraté  $\{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ) et un échantillon d'oxalate de potassium (masse  $m_2 = 15$  g d'oxalate de potassium hydraté  $\{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}\}$ ). Chauffer jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- b. Ajouter alors du carbonate de cobalt  $\text{CoCO}_3(\text{s})$  (masse  $m_3 = 4,8$  g). Observer un dégagement gazeux. Agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- c. Sous agitation vigoureuse, ajouter du dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  (masse  $m_4 = 4,8$  g) puis de l'acide éthanoïque pur  $\text{H}_3\text{CCOOH}(\ell)$  ( $V_5 = 5$  mL).
- d. Agiter pendant une heure, période au cours de laquelle la solution passe du rouge au vert intense.
- e. Éliminer par filtration l'excès éventuel de dioxyde de plomb, puis refroidir le filtrat dans un bain d'eau glacée et ajouter de l'éthanol jusqu'à ce qu'un solide vert précipite.
- f. Laisser reposer à froid jusqu'à cristallisation complète, puis collecter le solide par filtration sous pression réduite.
- g. Laver le solide avec de l'éthanol refroidi, puis essorer le solide. La masse du solide séché est  $m_6 = 14,0$  g.

Les valeurs des différentes quantités de matière sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Réactif	quantité apportée	quantité de matière
$\{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}\}$	$m_1 = 5,0$ g	$n_1 = 0,040$ mol
$\{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}\}$	$m_2 = 15$ g	$n_2 = 0,080$ mol
$\text{CoCO}_3$	$m_3 = 4,8$ g	$n_3 = 0,040$ mol
$\text{PbO}_2$	$m_4 = 4,8$ g	$n_4 = 0,020$ mol
$\text{H}_3\text{CCOOH}$	$V_5 = 5$ mL	$n_5 = 0,085$ mol

5. Identifier la nature du dégagement gazeux observé au point **b**. Justifier la réponse par l'écriture de la réaction modélisant sa formation conjointement à celle de l'ion complexe  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ .
6. En vous aidant des données, préciser le rôle du dioxyde de plomb. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en jeu entre les ions  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$  et le dioxyde de plomb en milieu acide.
7. Calculer la valeur de la constante thermodynamique associée à cette réaction. Commenter.
8. Commenter les proportions de réactifs mises en œuvre.
9. Expliciter le but et la nécessité de l'étape de lavage du solide.

## B2 – Analyse du solide synthétisé

Le mode opératoire suivant, permettant dans un premier temps le dosage de l'ion oxalate puis celui de l'ion cobalt contenus dans le solide, est proposé.

- h. Dans un erlenmeyer, introduire un échantillon du solide préparé (masse  $m$ , précisément connue, proche de 0,9 g). Ajouter 50 mL d'eau, puis 5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration voisine de  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Munir l'erlenmeyer d'un réfrigérant à air.
- i. Chauffer jusqu'à ébullition, puis filtrer sur papier filtre. Rincer le solide présent sur le filtre avec de l'eau chaude. Rassembler les phases aqueuses.
- j. Refroidir la phase aqueuse, puis la transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter au trait de jauge. Homogénéiser. La solution (S) est obtenue.
- k. Dans un bécher, introduire un volume  $V = 25,00 \text{ mL}$  de la solution (S). Ajouter environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration voisine de  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Porter à la température de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- l. Sous agitation, titrer par une solution étalonnée de permanganate de potassium (concentration  $c_T$ ). La solution reste définitivement violette à partir d'un volume de solution titrante noté  $V_8$ .
- m. Transférer le papier filtre (point i du protocole) et son contenu dans un bécher. Ajouter un volume d'environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration voisine de  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puis introduire de l'iodure de potassium ( $\text{K}^+, \text{I}^-$ ) (masse  $m_8 = 1,7 \text{ g}$ ). Agiter et observer la dissolution progressive du solide, ainsi que l'apparition d'une coloration marron intense.
- n. Laisser reposer 30 minutes sous agitation, puis titrer le diiode formé par une solution étalonnée de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) (concentration  $c'_T$ ). Lorsque le contenu du bécher est jaune très pâle, ajouter un peu d'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'à décoloration complète. Le volume de solution titrante ajouté est noté  $V_9$ .

### Titration de l'ion oxalate

10. Le diagramme potentiel-pH du cobalt, limité aux espèces usuelles en solution aqueuse, est représenté sur la figure 3. Il est tracé pour une concentration totale en cobalt dissous égale à  $1,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les espèces envisagées sont le métal  $\text{Co}(s)$ , les ions  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ , les solides  $\text{Co}(\text{OH})_2(s)$  et  $\text{Co}(\text{OH})_3(s)$ . Attribuer les différents domaines du diagramme. Préciser s'il s'agit de domaines d'existence ou de domaines de prédominance.

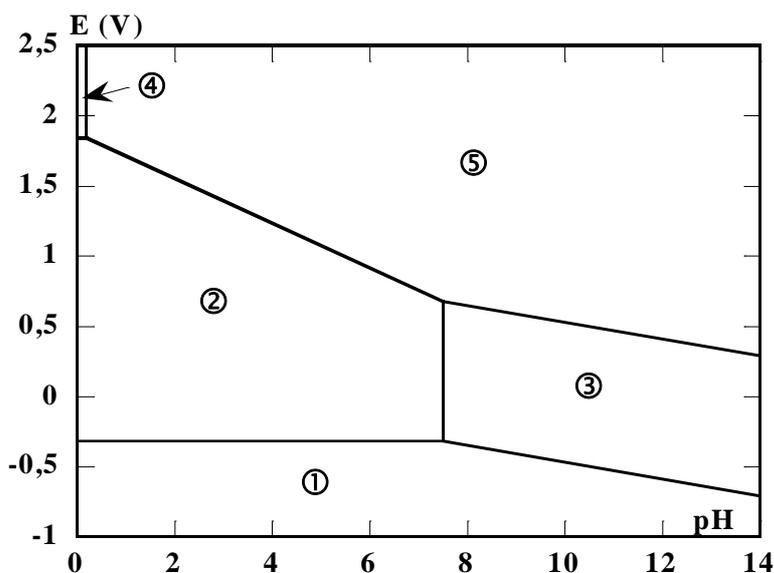


Figure 3 – Diagramme potentiel-pH du cobalt

11. Identifier la nature du solide formé au point **i** du protocole. Justifier la réponse. Écrire l'équation de la réaction modélisant sa formation à partir des réactifs apportés.
12. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre les ions oxalate et permanganate, en milieu acide.
13. Des résultats expérimentaux, exprimer la quantité de matière d'ion oxalate présent dans l'échantillon de masse  $m$ . La réponse sera donnée sous forme d'une expression littérale faisant intervenir notamment les grandeurs  $c_T$  et  $V_8$ .

#### Titration du cobalt

14. L'espèce chimique responsable de la coloration marron intense (point **m** du protocole) est le diiode. Écrire l'équation de la réaction modélisant sa formation à partir des réactifs apportés.
15. Justifier la masse d'iodure de potassium mise en œuvre dans le protocole. Proposer un moyen de valider expérimentalement que la quantité apportée est convenable.
16. Exprimer la quantité de matière  $n_{Co}$  de cobalt présente dans l'échantillon de masse  $m$ . Elle sera exprimée sous forme littérale en faisant intervenir notamment les grandeurs  $c'_T$  et  $V_9$ .
17. Indiquer si l'expression précédente serait modifiée dans le cas où le solide recueilli sur le papier filtre (point **i** du protocole) était l'oxyde de cobalt(III)  $Co_2O_3$ .
18. Application numérique :  $c_T = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c'_T = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m = 0,880 \text{ g}$ ,  $V_8 = 29,8 \text{ mL}$ ,  $V_9 = 40,1 \text{ mL}$ . Vérifier la cohérence des résultats avec la formule annoncée du complexe. Proposer une formule pour l'espèce chimique solide formée au point **g** du protocole.