BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

DM 6 – à rendre lundi 6 novembre

Correction

Chimie PT 2017

Propriétés du cuivre et de ses oxydes
Dosage d'un laiton simple

Flasher (ou cliquer sur) ce code pour accéder au rapport officiel sur le site de la banque PT.

A - Propriétés atomiques

A.1 - L'élément cuivre

A.1.a Cours Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$. Le noyau de ^{63}Cu compte donc **29 protons et $63 - 29 = 34$ neutrons**.

A.1.b Hors programme Comme $Z_{\text{Zn}} = Z_{\text{Cu}} + 1 = 30$ alors la configuration est $\mathbf{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}}$.

- ▷ Règle de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques deux à deux égaux ;
- ▷ Règle de Klechkowski : les niveaux d'énergie sont remplis par ordre de $(n+\ell)$ croissant, et à $(n+\ell)$ égal par ordre de n croissant ;
- ▷ La règle de Hund n'est pas utile pour les configurations.

A.1.c $\mathcal{N}_\text{A}$ atomes de carbone pèsent par définition 12 g, et un atome de carbone pèse par définition 12 u. Ainsi,

$$\mathcal{N}_\text{A} \times 12\,\text{u} = 12\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \text{d'où} \qquad \mathcal{N}_\text{A} = \frac{12\cdot 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{12\times 1{,}66\cdot 10^{-27}\,\text{kg}} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{\mathcal{N}_\text{A} \simeq 6\cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}\,.}$$

> *Ne pas oublier que le nombre d'Avogadro est dimensionné : il doit être donné avec son unité pour avoir les points. Par ailleurs, sa valeur devrait être connue : affirmée sans rien expliquée, elle ne donne pas de point, mais à l'inverse une valeur fausse non signalée ne peut pas non plus rapporter de point, même si le raisonnement qui y conduit est en partie juste.*

A.2 - Isotopes naturels

A.2.a Les iostopes naturels du cuivre sont **^{63}Cu et ^{65}Cu**.

A.2.b Comme la masse d'un nucléon est de 1 u, alors leur masse atomique vaut respectivement **63 u et 65 u**.

A.2.c La masse molaire du cuivre vaut

$$M_\text{Cu} = 0{,}7\times 63\,\text{u}\times\mathcal{N}_\text{A} + 0{,}3\times 65\,\text{u}\times\mathcal{N}_\text{A}$$

Or d'après la définition $12\,\text{u}\times\mathcal{N}_\text{A} = 12\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, si bien que la masse molaire en grammes par mole du cuivre vaut

$$M_\text{Cu} = 0{,}7\times 63 + 0{,}3\times 65 \qquad \text{soit} \qquad \boxed{M_\text{Cu} \simeq 63{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\,.}$$

BY-NC-SA

Étienne Thibierge, 7 novembre 2023, www.etienne-thibierge.fr

A.3 - Isotopes radioactifs

A.3.a Classique Le temps de demi-réaction est celui au bout duquel la fraction restante est de 0,5, soit **12,5 heures**.

A.3.b Au bout de $2t_{1/2} = 25$ heures la fraction de cuivre 64 restant est de 0,25, et elle est de 0,13 au bout de $3t_{1/2} = 37{,}5$ heures.

A.3.c Difficile Par analogie avec une loi de vitesse d'ordre 1, en notant x la fraction restante, on a

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -kx \qquad \text{d'où} \qquad \int_1^x \frac{\mathrm{d}x}{x} = -k\int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{donc} \qquad \ln x = -kt \qquad \text{soit} \qquad t = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{x}\,.$$

On peut alors exprimer

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

et relier

$$2t_{1/2} = \frac{2\ln 2}{k} = \frac{\ln 4}{k}$$

d'où par identification $x = 1/4$ si la cinétique est d'ordre 1, ce qui est cohérent avec la courbe. De même,

$$3t_{1/2} = \frac{3\ln 2}{k} = \frac{\ln 8}{k}$$

d'où par identification $x = 1/8$ si la cinétique est d'ordre 1, ce qui est de nouveau cohérent avec la courbe. On peut donc conclure que **la désintégration suit vraisemblablement une cinétique d'ordre 1**.

> *Il est impossible de distinguer à l'œil une exponentielle de type e^{-t} d'une autre courbe décroissante comme $1/t$ ou $1/t^2$: l'argument « la courbe ressemble » ne peut pas suffire, il faut des arguments quantitatifs ... guidés par les questions qui précèdent.*

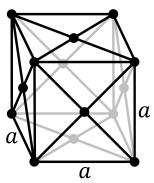
A.3.d Classique D'après la question précédente,

$$\boxed{k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \simeq 5\cdot 10^{-2}\,\mathrm{h}^{-1}\,.}$$

> *Une constante cinétique est dimensionnée ! Un résultat donné sans unité ne peut pas rapporter de point, même si le raisonnement qui y conduit est juste.*
>
> *L'argument type régimes transitoires qui consiste à dire que $x(3/k) = 0{,}05$ (au bout de $3\tau = 3/k$, 95 % du transitoire est effectué) est parfaitement valable ici aussi, mais je vous conseille si vous y avez recours d'utiliser une rédaction prudente : l'épreuve de chimie est corrigée par des professeurs de chimie, qui n'ont sans doute pas les mêmes réflexes que vous sur les systèmes du premier ordre. La remarque vaut aussi pour les calculs s'appuyant sur une estimation de la pente de la tangente à l'origine.*

A.4 - Structure cristalline

A.4.a Cours



A.4.b Cours Il y a tangence le long des diagonales des faces, soit

$$a\sqrt{2} = R + 2R + R \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{R = \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{a}{2\sqrt{2}}\,.}$$

BY-NC-SA

A.4.c Cours Les atomes aux sommets sont partagés entre huit mailles, et ceux au centre des faces entre deux mailles. Ainsi, la maille compte

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centre des faces}} = 4 \text{ atomes.}$$

A.4.d Cours La compacité est la proportion du volume de la maille réellement occupée par la matière.

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \quad \text{soit} \quad C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \frac{2\sqrt{2}}{4^3} a^3}{a^3} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\,.}$$

A.4.e Cours La masse d'un atome de cuivre vaut $m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}}/\mathcal{N}_{\text{A}}$. On en déduit la masse volumique,

$$\rho = \frac{4m_{\text{Cu}}}{a^3} \quad \text{soit} \quad \boxed{\rho = \frac{4M_{\text{Cu}}}{\mathcal{N}_{\text{A}} a^3}\,.}$$

B - Passage du minerai au métal

B.1 - Étude d'un minerai de cuivre : la chalcopyrite

B.1.a Un atome de cuivre est deux fois plus massif qu'un atome de soufre et du même ordre qu'un de fer : comme les proportions massiques sont à peu près égales, on en déduit

$$\boxed{x = 1 \quad \text{et} \quad y = 2\,.}$$

La chalcopyrite a donc pour formule $CuFeS_2$.

B.1.b Les deux anions sulfure apportent une charge 4−. Pour garantir l'électroneutralité du solide et sachant que les charges sont différentes, les cations sont **Fe^{3+} et Cu^{+}** pour rester compatible avec les données.

B.1.c Cours Cf. précédemment.

B.1.d Cours Les sites tétraédriques sont situés au centre de chaque petit cube représentant un huitième de la maille. Il y en a donc **huit par maille**.

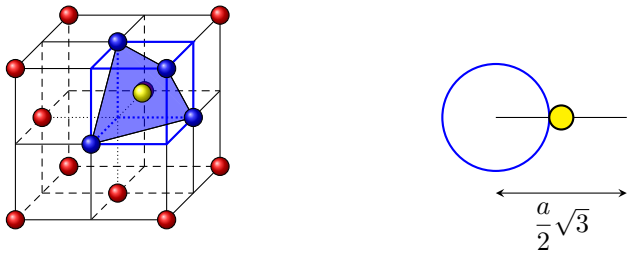


Figure 1 – Schéma d'un site tétraédrique.

B.1.e La condition de tangence a été établie question A.4.b. On a numériquement

$$a\sqrt{2} \simeq 750\,\text{pm} \quad \text{et} \quad 4R_{S^{2-}} \simeq 720\,\text{pm}\,.$$

Comme $4R_{S^{2-}} < a\sqrt{2}$, **la structure n'est pas compacte**.

> *Il y a bien sûr une erreur dans l'énoncé : le paramètre de maille n'est pas de 528 nm, mais bien de 528 pm.*

B.1.f Cours Le rayon maximal pour le cation est celui qui donnerait une tangence sur la moitié de la grande diagonale du petit cube, voir figure 1, c'est-à-dire

$$\frac{1}{2} \times \frac{a}{2}\sqrt{3} > R_{S^{2-}} + R_c \quad \text{soit} \quad \boxed{R_c < \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{S^{2-}} \simeq 50\,\text{pm}\,.}$$

BY-NC-SA

> *On ne retrouve donc pas le résultat usuel sur l'habitabilité d'un site tétraédrique d'une structure CFC, qui s'écrirait*
>
> $$R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R_{S^{2-}} \,.$$
>
> *En effet, ce résultat utilise la relation $R_{S^{2-}} = a\sqrt{3}/4$, qui n'est valable que si la structure est compacte ... ce qui n'est pas le cas ici !*

B.1.g Classique Les cations Cu^+ et Fe^{3+} sont de rayon supérieur à 50 pm : **ils ne peuvent donc pas s'insérer dans les sites T**.

> *Ils s'insèrent donc vraisemblablement dans les sites octaédriques dont l'habitabilité est supérieure. En revanche, il n'y a pas lieu ici de parler de déformation de la structure puisque la valeur du paramètre de maille utilisée pour le calcul est la valeur expérimentale.*

B.2 - Obtention du cuivre métallique

B.2.a L'équation de réaction est

$$\boxed{2\,CuFe_xS_{y(s)} + (2y-1-2x)\,O_{2(g)} \;=\; Cu_2S_{(s)} + 2x\,FeS_{(s)} + (2y-1-2x)\,SO_{2(g)}\,.}$$

B.2.b Avec $x = 1$ et $y = 2$,

$$\boxed{2\,CuFeS_{2(s)} + O_{2(g)} \;=\; Cu_2S_{(s)} + 2\,FeS_{(s)} + SO_{2(g)}\,.}$$

B.2.c Classique L'équation de réaction est

$$\boxed{Cu_2S_{(s)} + O_{2(g)} \;=\; 2\,Cu_{(s)} + SO_{2(g)}\,.}$$

B.2.d Cours Par définition,

$$Q = \frac{p_{SO_2}/p^\circ \times 1}{p_{O_2}/p^\circ \times 1} = \frac{\dfrac{n_{SO_2}}{n_{gaz}}\,\dfrac{P}{p^\circ}}{\dfrac{n_{O_2}}{n_{gaz}}\,\dfrac{P}{p^\circ}} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{Q = \frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}}\,.}$$

B.2.e Cours Il s'agit de **corps simples** dans leur état standard de référence, soit en pratique leur phase thermodynamiquement stable à cette température.

> *Attention aux deux arguments : corps simples ET état standard, il faut en particulier se méfier des changements d'état :*
>
> $$\Delta_f H^\circ(Cu_{(s)}) = 0 \qquad \textit{mais} \qquad \Delta_f H^\circ(Cu_{(liq)}) \neq \Delta_f H^\circ(Cu_{(g)}) \neq 0$$

B.2.f Cours La loi de Hess s'écrit

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

avec $\Delta_f H_i^\circ$ l'enthalpie standard de formation du constituant i et ν_i son nombre stoëchiométrique algébrique. Ici,

$$\Delta_r H_2^\circ = 2 \times 0 + 2 \times (-297) - 2 \times (-80) - 0 \qquad \text{donc} \qquad \boxed{\Delta_r H_2^\circ = -217\,kJ \cdot mol^{-1}\,.}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, signe que la réaction est **exothermique**.

B.2.g Cours De même,

$$\Delta_r S_2^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = 2 \times 33 + 248 - 121 - 205 \qquad \text{donc} \qquad \boxed{\Delta_r S_2^\circ = -12\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}\,.}$$

BY-NC-SA

B.2.h Cours Par définition,

$$\boxed{\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T\,\Delta_r S_2^\circ\,.}$$

B.2.i Cours Par définition,

$$\boxed{K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}\right)\,.}$$

B.2.j L'air contient 20 % de dioxygène, donc

$$\boxed{p_{O_2} = 0{,}2 P_{atm} = 0{,}2\,\text{bar}\,.}$$

L'équation d'état des gaz parfaits donne

$$\boxed{n_1 = \frac{p_{O_2} V}{RT}\,.}$$

Le bilan de matière de la réaction est donné ci-dessous.

	Cu_2S +	O_2 =	2 CuS +	SO_2
État initial	excès	n_1	0	0
État final	excès	$n_1 - \xi_F$ $= n_1 - n_2$	$2\xi_F$ $= 2n_2$	ξ_F $= n_2$

D'après la question B.2.d et la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint,

$$K_2 \underset{\text{LAM}}{\overset{}{=}} \frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}} = \frac{n_2}{n_1 - n_2}$$

et ainsi

$$n_2(1 + K_2) = K_2 n_1 \qquad \text{et} \qquad \boxed{n_2 = \frac{K_2}{1 + K_2} n_1\,.}$$

B.2.k Classique • **Augmentation isobare de température :** d'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

Ainsi, avant toute réponse du système, une augmentation de température diminue la constante d'équilibre sans changer le quotient de réaction. Pour rejoindre l'équilibre, celui-ci évolue donc **en sens inverse**.

• **Ajout isobare isotherme de CuS :** la quantité de matière de CuS n'apparaît pas dans l'expression de Q (et K_2 ne dépend que de T), donc un ajout de CuS n'a **pas d'effet sur l'équilibre**.

• **Augmentation isotherme de pression :** la pression n'apparaît pas dans l'expression de Q, la modifier est donc **sans effet sur l'équilibre**, ce qui est cohérent avec le constat que la quantité de matière totale de gaz reste constante au cours de la transformation.

B.3 - Raffinage du cuivre métallique

B.3.a Le potentiel à courant nul est celui donné par la loi de Nernst : en l'absence d'indication sur les concentrations, on ne peut que dire qu'il est de l'ordre du potentiel standard. Cela permet d'affecter les courbes aux différents couples, sachant que $j > 0$ est associé à une oxydation et respectivement pour $j < 0$.

B.3.b L'énoncé indique que « des métaux de l'électrode ① sont oxydés », il s'agit donc d'une anode ... il dit aussi que « du cuivre se redépose à l'électrode ② », il y a donc une réduction à cette électrode qui est la cathode. Dans une électrolyse, l'anode est l'électrode de plus haut potentiel : on a donc $E_1 > E_2$ donc $U > 0$.

B.3.c On constate qu'il existe un potentiel mixte pour la réaction entre Cu^{2+} et Fe d'une part et Zn d'autre part. L'oxydation de Cu et Zn se fait donc spontanément dès qu'ils sont en contact avec Cu^{2+}, c'est-à-dire dès que

BY-NC-SA

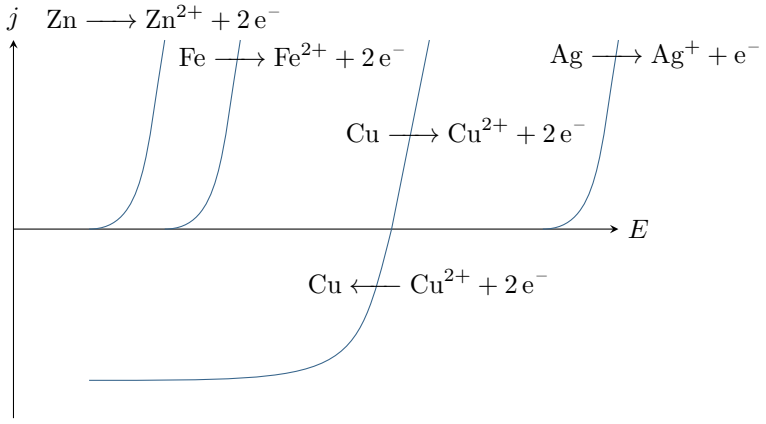


Figure 2 – Courbes intensité-potentiel légendées.

les impuretés sont en contact avec la solution : ces métaux sont récupérés **sous forme oxydée, dans la solution électrolytique**.

En revanche, dans le cas de l'argent, la réaction n'est pas spontanée et ne peut avoir lieu que si la tension imposée entre les électrodes est supérieure à la différence des potentiels standard, soit 0,45 V. Comme l'énoncé indique que $U < 0{,}4\,\mathrm{V}$, l'électrolyse n'a pas lieu : l'argent est donc récupéré **sous forme métallique dans les boues solides**.

B.3.d Raisonnons sur une surface $S = 1\,\mathrm{m}^2$ d'électrode pendant une durée $\Delta t = 1\,\mathrm{h}$. Le courant qui parcourt le système vaut $I = jS$, donc la charge échangée pendant la durée Δt vaut

$$Q = I\,\Delta t = j\,S\,\Delta t\,.$$

Cette charge correspond à une quantité de matière d'électrons échangée

$$n_\mathrm{e} = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{j\,S\,\Delta t}{\mathcal{F}}\,.$$

Enfin, d'après l'équation de réaction électrochimique, la purification de 1 mol de cuivre nécessite 2 mol d'électrons, si bien que la quantité de matière de cuivre purifiée vaut

$$n_\mathrm{Cu} = \frac{n_\mathrm{e}}{2} = \frac{j\,S\,\Delta t}{2\mathcal{F}}$$

ce qui donne en masse

$$\boxed{m_\mathrm{Cu} = n_\mathrm{Cu}\,M_\mathrm{Cu} = \frac{j\,S\,\Delta t\,M_\mathrm{Cu}}{2\mathcal{F}} = 360\,\mathrm{g}\,.}$$

> *Même si l'énoncé ne le fait pas (et qu'on pourrait s'en passer), je pense qu'il est plus prudent de fixer des notations pour S et Δt et de les remplacer dans le résultat. De même, il n'est pas nécessaire d'exprimer le résultat d'une telle question en « $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ».*

C - Dosage du cuivre dans un laiton simple

C.1 - Dissolution d'un échantillon de laiton

C.1.a Difficile Le laiton est un alliage presque insoluble. Comme les métaux Zn et Cu sont des réducteurs, il faut les oxyder en des ions de NO supérieur pour les passer en solution. L'ion H^+ est un oxydant, mais on constate grâce à la règle du gamma qu'il n'est pas assez fort pour oxyder le cuivre présent dans le laiton, voir figure 3. Par conséquent, l'oxydation du cuivre ne peut venir que de l'anion accompagnant H^+, qui doit être oxydant. La règle du gamma montre que l'ion nitrate NO_3^- est un ion suffisamment fort pour cela.

> *Telle qu'elle est posée, la question demande un recul qui, de mon point de vue, dépasse largement le niveau attendu en PT ... compte tenu du niveau d'autres questions du sujet, on aurait pu espérer un peu plus d'indications de la part de l'énoncé.*
>
> *Plus largement, dire qu'il faut une attaque acide des métaux pour les dissoudre est un peu abusif : ce n'est pas tant la nature* acide *de H^+ qui importe que sa nature d'*oxydant *relativement fort. Il serait*

BY-NC-SA

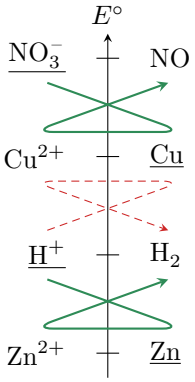


Figure 3 – Dissolution du laiton par oxydation.

> *donc plus approprié de parler d'attaque oxydante.*

C.1.b Classique L'équation s'écrit

$$\begin{aligned} \mathrm{Cu} &= \mathrm{Cu^{2+}} + 2\,e^- && (\times 3) \\ \mathrm{NO_3^-} + 4\,\mathrm{H^+} + 3\,e^- &= \mathrm{NO} + 2\,\mathrm{H_2O} && (\times 2) \end{aligned}$$

$$3\,\mathrm{Cu_{(s)}} + 2\,\mathrm{NO^-_{3(aq)}} + 8\,\mathrm{H^+_{(aq)}} = 3\,\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{NO_{(g)}} + 4\,\mathrm{H_2O_{(l)}}$$

C.2 - Stabilité du cuivre (I) en solution aqueuse

C.2.a Passons par les enthalpies libres de demi-équation redox. La demi-équation du couple (C) d'intérêt s'écrit

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 2\,e^- = \mathrm{Cu} \qquad (\mathrm{C})$$

et celles des deux autres couples

$$\begin{aligned} \mathrm{Cu^{2+}} + e^- &= \mathrm{Cu^+} && (1) \\ \mathrm{Cu^+} + e^- &= \mathrm{Cu} && (2) \end{aligned}$$

On a donc (C) = (1) + (2), ce qui donne en termes des enthalpies libres de demi-équation

$$\begin{aligned} \Delta_{1/2} G^\circ_{\mathrm{C}} &= \Delta_{1/2} G^\circ_1 + \Delta_{1/2} G^\circ_2 \\ -2\mathcal{F}\, E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} &= -\mathcal{F}\, E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} - \mathcal{F}\, E^\circ_{\mathrm{Cu^+/Cu}} \end{aligned}$$

et finalement

$$\boxed{E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = \frac{1}{2}\left(E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} + E^\circ_{\mathrm{Cu^+/Cu}}\right)}$$

Avec les données de l'énoncé, on trouve

$$E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = \frac{1}{2}\,(0{,}16 + 0{,}52) = 0{,}34\,\mathrm{V}$$

ce qui est conforme à la valeur donnée.

> *Une autre approche possible, mais beaucoup plus longue, est d'exploiter l'unicité du potentiel redox à l'équilibre chimique. Lorsque l'équilibre est atteint,*
>
> $$E = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} + 0{,}06\,\log\frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Cu^+}]}$$
>
> *et*
>
> $$E = E^\circ_{\mathrm{Cu^+/Cu}} + 0{,}06\,\log[\mathrm{Cu^+}]$$

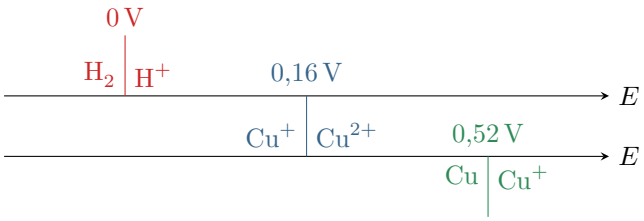
BY-NC-SA

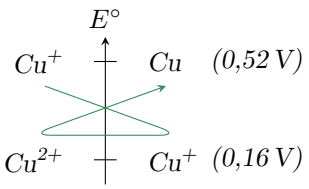
En sommant ces deux égalités, on trouve

$$\begin{aligned}
2E &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0{,}06\ \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} + E^\circ_{Cu^+/Cu} + 0{,}06\ \log[Cu^+] \\
2E &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + E^\circ_{Cu^+/Cu} + 0{,}06\ \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} + 0{,}06\ \log[Cu^+] \\
2E &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + E^\circ_{Cu^+/Cu} + 0{,}06\ \log[Cu^{2+}] \\
E &= \frac{E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + E^\circ_{Cu^+/Cu}}{2} + \frac{0{,}06}{3}\ \log[Cu^{2+}]
\end{aligned}$$

On peut alors identifier avec la loi de Nernst appliquée au couple Cu^{2+}/Cu et conclure.

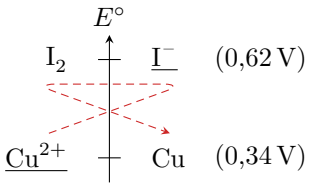
C.2.b Raisonnons sur des diagrammes de prédominance redox, en approximant les potentiels frontière par les potentiels standard. On constate d'abord que les ions Cu^+ ont deux domaines de stabilité disjoints, ils ne sont donc pas stables en solution aqueuse : il y a dismutation. Par ailleurs, les ions Cu^{2+} et l'ion H^+ ont des domaines de stabilité communs. Ainsi, **seul l'ion Cu^{2+} est stable à pH nul**.





On peut bien sûr raisonner aussi à partir de la règle du gamma, qui montre de la même façon que Cu^+ se dismute.

C.2.c Raisonnons en ne considérant que le couple Cu^{2+}/Cu puisque Cu^+ est instable. D'après la règle du gamma, Cu^{2+} n'est pas en mesure d'oxyder les ions I^-.



C.2.d Difficile Raisonnons d'abord sur le couple Cu^{2+}/CuI, en passant de nouveau par les enthalpies libres de demi-équation redox. La demi-équation du couple C' d'intérêt s'écrit

$$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI \qquad (C')$$

et elle est combinaison linéaire de la demi-équation (1) et de la réaction de dissolution du précipité

$$CuI_{(s)} = Cu^+ + I^- \qquad (3)$$

avec les coefficients (C') = (1) − (3). Ainsi, en termes d'enthalpies libres,

$$\begin{aligned}
\Delta_{1/2} G^\circ_{C'} &= \Delta_{1/2} G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_3 \\
-\mathcal{F} E^\circ_{Cu^{2+}/CuI} &= -\mathcal{F} E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + RT \ln K_s \\
E^\circ_{Cu^{2+}/CuI} &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} - \underbrace{\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10}_{=\alpha}\ \log K_s
\end{aligned}$$

BY-NC-SA

et finalement

$$\boxed{E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/CuI}} = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^{+}}} + 0{,}06\,\mathrm{p}K_\mathrm{s} = 0{,}88\,\mathrm{V}\,.}$$

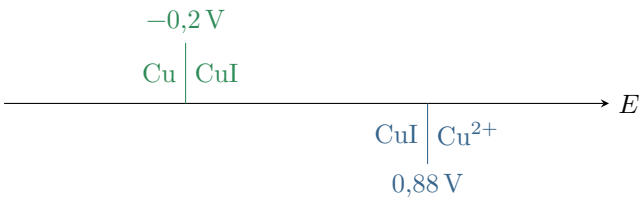
Considérons maintenant le couple CuI/Cu, dont la demi-équation s'écrit

$$\mathrm{CuI} + e^- = \mathrm{Cu} + \mathrm{I^-} \tag{C''}$$

qui s'écrit donc comme la combinaison linéaire (C") = (2) + (3). Un raisonnement en tout point analogue au précédent (seul change un signe dans la combinaison linéaire qui se retrouve devant le pK_s) conduit alors à

$$\boxed{E^\circ_{\mathrm{CuI/Cu}} = E^\circ_{\mathrm{Cu^{+}/Cu}} - 0{,}06\,\mathrm{p}K_\mathrm{s} = -0{,}20\,\mathrm{V}\,.}$$

On en déduit qu'en présence d'ions iodure, les domaines de stabilité de CuI se recouvrent pour les deux couples, et le cuivre au NO +I est donc stable sous forme de CuI.



C.2.e Les diagrammes de prédominance indiquent qu'en présence d'ions iodure le cuivre solide n'est pas stable en présence de $\mathrm{H^+}$: il faut considérer le couple $\mathrm{Cu^{2+}/CuI}$.

$$\begin{aligned} \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{I^-} + \mathrm{e^-} &= \mathrm{CuI} && (\times 2) \\ 2\,\mathrm{I^-} &= \mathrm{I_2} + 2\,e^- \\ \hline 4\,\mathrm{I^-_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} &= \mathrm{I_{2(aq)}} + 2\,\mathrm{CuI_{(s)}} \end{aligned}$$

> *Ouf, c'est bien l'équation indiquée au début de la partie suivante !*

C.3 - Dosage indirect des ions cuivre (II) par iodométrie

C.3.a L'hydroxyde de sodium est la soude. Comme la solution est à l'équilibre, alors

$$[\mathrm{H_3O^+}]\,[\mathrm{HO^-}] = K_\mathrm{e} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{e} + \log[\mathrm{HO^-}] = 12\,.}$$

> *Il n'est pas question dans le protocole d'une solution de soude à $1{,}00 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: je pense qu'il s'agit d'une erreur d'énoncé. L'énoncé voulait sans doute parler de la solution à $1\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$?*

C.3.b Cours C'est une équation d'oxydoréduction,

$$\begin{aligned} \mathrm{I_2} + 2\,e^- &= 2\,\mathrm{I^-} \\ 2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} &= \mathrm{S_4O_6^{2-}} + 2\,e^- \\ \hline \mathrm{I_{2(aq)}} + 2\,\mathrm{S_2O^{2-}_{3(aq)}} &= 2\,\mathrm{I^-_{(aq)}} + \mathrm{S_4O^{2-}_{6(aq)}} \end{aligned}$$

C.3.c En termes d'enthalpies libres de demi-équation,

$$\Delta_\mathrm{r}G^\circ = \Delta_{1/2}G^\circ_{\mathrm{I_2/I^-}} - \Delta_{1/2}G^\circ_{\mathrm{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}}$$

et ainsi

$$-RT\ln K^\circ = -2\mathcal{F}E^\circ_{\mathrm{I_2/I^-}} + 2\mathcal{F}E^\circ_{\mathrm{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}}$$

d'où on déduit

$$K^\circ = \exp\left(\frac{2\mathcal{F}}{RT}(E^\circ_{\mathrm{I_2/I^-}} - E^\circ_{\mathrm{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}})\right)$$

BY-NC-SA

Avec les données numériques,

$$K^\circ = \exp\left(\frac{2 \times 2{,}3}{0{,}06}(0{,}62 - 0{,}09)\right) \simeq \exp 400 \gg 1\,.$$

C.3.d **Classique** Procédons à un bilan de matière (partiel) de la réaction de titrage lorsque le volume V_3 de thiosulfate de sodium a été versé, c'est-à-dire à l'équivalence du dosage.

	I_2	+	$2\ S_2O_3^{2-}$	=	$2\ I^-$	+	$S_4O_6^{2-}$
état initial	n_f		c_3V_3		/		/
équivalence	$n_f - \xi_E = 0$		$c_3V_3 - 2\xi_E = 0$		/		/

Ainsi,

$$\xi_E = \boxed{n_f = \frac{c_3V_3}{2}\,.}$$

C.3.e **Classique** Calculons d'abord la quantité n_1 d'ions Cu^{2+} dosés en raisonnant sur un bilan de matière. On fait l'hypothèse d'une part que les ions iodure sont versés en excès, ce qui est vraisemblable compte tenu des concentrations, et d'autre part que la réaction est totale, ce qui est vraisemblable vus les potentiels standard. Notons par ailleurs que sans ces hypothèses, le protocole de dosage serait inopérant.

	$4\ I^-$	+	$2\ Cu^{2+}$	=	I_2	+	$2\ CuI$
état initial	excès		n_1		0		/
état final	excès		$n_1 - 2\xi'_F = 0$		$\xi'_F = n_f$		/

Ainsi,

$$\xi'_f = n_f = \frac{n_1}{2} \qquad \text{donc} \qquad n_1 = 2\,n_f = c_3V_3\,.$$

La quantité de matière n_{Cu} contenue dans $V_f = 20\,V_1$ vaut donc

$$\boxed{n_{Cu} = 20\,c_3V_3\,.}$$

C.3.f **Classique** Le pourcentage massique en cuivre x_{Cu} vaut donc

$$x_{Cu} = \frac{n_{Cu}\,M_{Cu}}{m} \qquad \text{d'où} \qquad x_{Cu} = \frac{20\,c_3V_3\,M_{Cu}}{m}$$

> *Une application numérique sur ce résultat donne 35 %, soit deux fois moins que la valeur donnée dans l'énoncé. Il y a donc une erreur quelque part ...*
>
> *Une difficulté du sujet qui n'apparaît pas immédiatement à la lecture de l'énoncé est que le dosage est exploité « en partant de la fin » : il faut d'abord analyser l'étape de titrage, c'est-à-dire la deuxième étape du protocole, puis ensuite la réaction lente, qui correspond expérimentalement à la première étape.*

BY-NC-SA