

# Interrogation écrite de chimie

## Corrigé

Mercredi  
13 mai 2020

1) Donner la formule brute du corps pur appelé acide nitrique (1 pt).

**HNO<sub>3</sub>**

Lorsqu'on réalise une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration  $C = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , quelle est la nature et la concentration des solutés qu'elle contient ? (1 pt)

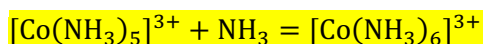
Elle contient les solutés  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  (que l'on peut aussi modéliser par  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ) et  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ , chacun à la concentration  $C$  :

$$[\text{H}_{(\text{aq})}^+] = [\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}] = C = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

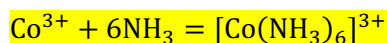
2) De quelles particules est composé le complexe noté  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ? (1 pt)

le cation central  $\text{Co}^{3+}$  et 6 ligands, qui sont des molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$

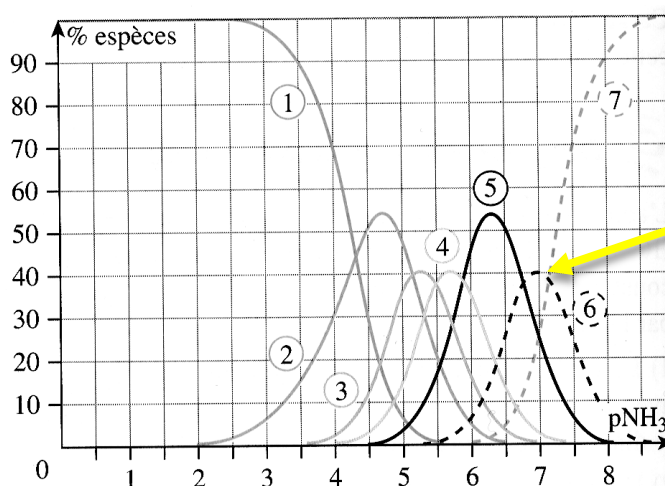
Écrire l'équation de la réaction dont la constante d'équilibre est appelée « constante de formation successive de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ». (1 pt)



Écrire l'équation de la réaction dont la constante d'équilibre est appelée « constante de formation globale de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ». (1 pt)



3) Voici le diagramme de distribution des complexes cobalt(III)-ammoniac en solution aqueuse.



Donner la définition de l'abscisse :  $\text{pNH}_3 = -\log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{c^\circ}\right)$

(1 pt)

Attribuer les courbes 1 à 7 aux espèces suivantes (1 pt) :

$\text{Co}^{3+}$  : **7**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$  : **6**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$  : **5**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$  : **4**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  : **3**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$  : **2**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  : **1**

Dans une situation d'équilibre chimique, donner l'expression de la constante d'équilibre de formation du complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$  en fonction des concentrations des solutés appropriés **(1 pt)** :

$$K_{f_1} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+} c^\circ}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]}$$

En déduire, par utilisation du diagramme de distribution, la valeur de  $K_{f_1}$  en justifiant **(1 pt)** :

Quand les courbes 6 et 7 se coupent (point A), on a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]_A^{3+} = [\text{Co}^{3+}]_A$ .

On a alors :  $K_{f_1} = \frac{c^\circ}{[\text{NH}_3]_A} = \frac{1}{10^{-(\text{pNH}_{3A})}} = 10^{+(\text{pNH}_{3A})}$

On lit l'abscisse du point A :  $\text{pNH}_{3A} = 7,2$ , donc :  $K_{f_1} = 10^{+7,2} = 1,6 \cdot 10^{+7}$

4) On introduit dans une solution aqueuse de volume  $V = 1,00 \text{ L}$ , une quantité  $n_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Co}^{3+}$  (avec un anion spectateur), puis on ajoute une quantité  $n$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

Lorsque le système atteint son état d'équilibre, on mesure  $\text{pNH}_3 = 3,5$ .

a) en utilisant le diagramme de distribution, déterminer quelles sont les deux espèces du cobalt en concentration non négligeable et déterminer la valeur de leur concentration :

**(2 pt)**

(remarque : la courbe 1 est légèrement décalée sur le graphe fourni, il faut lire « 85% » et non pas « 90% » à l'abscisse  $\text{pNH}_3 = 3,5$ )

À  $\text{pNH}_3 = 3,5$ , on voit que les courbes 3 à 7 sont trop proches de l'axe des abscisses pour être discernées : seules les espèces des courbes 1 et 2, donc  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$  sont en concentration non négligeable.

Les ions  $\text{Co}^{3+}$  ont été apportés à la concentration  $C_0 = \frac{n_0}{V} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On lit sur les courbes 1 et 2 qu'à l'état d'équilibre, ces ions se sont répartis à 85% dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et à 15% dans  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ , donc :

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = \frac{85}{100} C_0 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} = \frac{15}{100} C_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) en déduire la valeur de  $n$

**(2 pts)**

Tout l'ammoniac que l'on a apporté pour constituer cet état final se retrouve soit libre, soit dans les complexes.

À l'équilibre, on a :

$$[\text{NH}_3] = (10^{-(\text{pNH}_3)}) c^\circ = (10^{-3,5}) c^\circ = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

... et les concentrations des autres complexes sont négligeables.

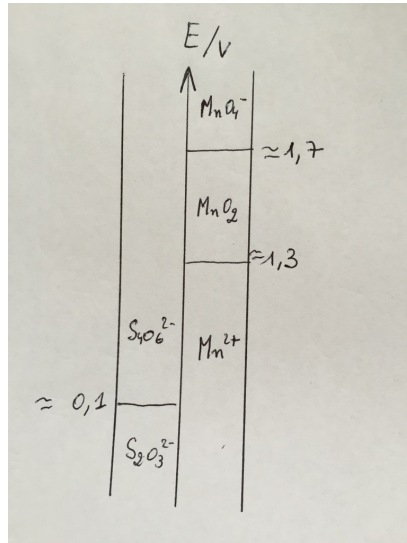
Le bilan de matière en ammoniac montre que la concentration apportée totale a donc été :

$$[\text{NH}_3] + 6 \times [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 5 \times [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} = 0,0120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le volume étant  $V = 1,00 \text{ L}$ , on a donc :

$$n = 0,0120 \text{ mol}$$

5) Voici un diagramme de stabilité en oxydoréduction d'espèces du manganèse et du soufre. Les ions sont des solutés.  $\text{MnO}_2$  est un solide.



Comment nomme-t-on l'ion  $\text{MnO}_4^-$  ? **(0,5 pt)**

ion permanganate

Comment nomme-t-on l'ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ? **(0,5 pt)**

ion thiosulfate

Déterminer si chacune des frontières de ce diagramme est une frontière d'existence ou une frontière de prédominance. **(1 pt)**

$\text{MnO}_2$  étant un corps condensé pur (solide), les deux frontières qui le séparent de  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont des frontières d'existence.

En revanche,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  étant des solutés, la frontière qui les sépare est une frontière de prédominance.

Dans  $V = 1,00$  L d'eau, on apporte  $n_1 = 0,0050$  mol d'ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $n_2 = 0,1000$  mol d'ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (avec des cations spectateurs).

Cet état est-il proche d'un état d'équilibre ou s'attend-on à ce qu'il se produise une réaction très avancée ? Justifier à l'aide du diagramme. **(1 pt)**

$\text{MnO}_4^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  sont dans des domaines de stabilité disjoints. Ils ne peuvent donc coexister et vont réagir l'un avec l'autre selon une réaction quantitative.

Par un raisonnement simple sur le diagramme de stabilité, prévoir quel sera approximativement le potentiel de la solution lorsque le système aura atteint son état final d'équilibre chimique. **(2 pts)**

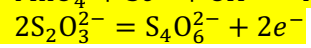
On constate que  $n_2 \gg n_1$  : les ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  sont apportés en large excès. On en déduit qu'il en restera une quantité importante dans l'état final. Comme la réaction précédente aura également produit des ions  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , on en déduit que le potentiel final sera voisin de la frontière de prédominance de ces deux espèces (zone tampon redox). Le potentiel se situera dans le domaine de prédominance de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , car cette espèce sera toujours majoritaire :

Donc  $E \approx 0,1$  V.

En déduire l'équation traduisant la réaction prépondérante qui se produit entre les ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pour aboutir à l'état final. (2 pts)

Au potentiel  $E < \approx 0,1 \text{ V}$ , l'espèce stable du manganèse est  $\text{Mn}^{2+}$ . C'est donc en  $\text{Mn}^{2+}$  que se seront transformés les ions  $\text{MnO}_4^-$ .

On écrit les demi-équations électroniques :



On en déduit le BILAN demandé :

