

Épreuve de substitution TPS de chimie 2A

AUCUN DOCUMENT AUTORISÉ. DURÉE 1 H 30.
TOUT TYPE DE CALCULETTE AUTORISÉ 2 PARTIES À TRAITER
TOUTES LES RÉPONSES DOIVENT ÊTRE CLAIREMENT JUSTIFIÉES

PARTIE 1 : Détermination par calorimétrie de la variation de l'enthalpie d'oxydoréduction entre les espèces Cuivre et Zinc (environ 8 points)

I-Introduction : Blablabla Inutile ça consomme du temps ! tt est dit dans le titre !

Vous avez tous(tes) effectués les TP CH1 et CH4, relatifs aux quantités de chaleur mises en jeu par dissolution de sels, et aux réactions d'oxydoréduction mises en jeu au cours d'un dosage potentiométrique et au sein de piles électrochimiques.

Dans ce TPS nous nous intéressons à la quantité de chaleur échangée lors d'une réaction d'oxydoréduction.

II-Matériels et solutions nécessaires pour la calorimétrie

Matériels :

- *Fioles jaugées de 250 mL, 1 L, 10 L (incertitude relative : $\Delta V/V = 1/1000$)*
- *Béchers de 50 mL, 100 mL, pipettes pasteur*
- *Un thermomètre (jusqu'à + 30°C) gradué au 1/10ème*
- *Agitateur magnétique + barreaux aimantés larges*
- *Balance de précision : $\pm 0,1$ mg + Balance : $\pm 0,1$ g*
- *Un calorimètre supposé adiabatique dont la valeur en eau $\mu = 35 \pm 5$ g*

Produits :

- *Zinc en poudre à 85 % de pureté, de granulométrie inférieure à 40 microns*
- *Le sulfate de cuivre « penta hydrate » de formule chimique $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$*
- *10 L de solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$)_{aq} de densité $d = 1,012$. Cette solution a été préparée par notre technicien-ne de la plateforme TP Chimie pour votre TP CH4 (Oxydoréduction), en dissolvant 249,68 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$ dans une fiole de 10 L.*

Données :

Espèces	M (g.mol ⁻¹)	C_p (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	$E^\circ \text{M}^{2+}/\text{M}(\text{V})$	$\overline{\Delta_f H_{298}^\circ}$ (kJ.mol ⁻¹) (M^{2+}) _{aq}
Cu	63,5	385	0,34	
Zn	65,4	318	-0,76	
Cu²⁺				65,8
Zn²⁺				-152,8
H₂O(l)	18	4185		
SO₄²⁻	96			

*- Les capacités thermiques de toutes les solutions aqueuses seront prises égales à celle de l'eau pure. **Nous négligeons les capacités thermiques des espèces métalliques solides et des impuretés, à justifier a posteriori (cf Q6 partie 1).** Vous prendrez $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour vos calculs*

III-Rapport expérimental de la réaction d'oxydoréduction

Le graphe 1 en annexe présente l'évolution de la température (en°C) au sein du calorimètre à pression constante du laboratoire, en fonction du temps (en min).

PARTIE 2 : Effet de la complexation sur le potentiel RedOx (environ 12 points)

I-Introduction :

L'ion thiocyanate SCN^- donne un complexe soluble **très stable** avec les ions cuivre de la forme $[Cu(SCN)_z]^{2-z}$, **l'indice de coordination entier, positif « z »**. Afin de déterminer expérimentalement la **constante de formation** « K_f » de ce complexe supposée très grande, et l'indice de coordination, on réalise l'expérience représentée sur la figure 1, dont le matériel nécessaire est décrit ci-après.

II-Matériels et solutions nécessaires pour

Matériels :

- Burette graduée de 25 mL gradué au 1/10ème + Statif et support de burette
- Bêchers de 2000 mL
- Agitateur magnétique + barreaux aimantés larges
- 1 pont salin
- Voltmètre graduation au mV + Câbles et pinces + 2 électrodes de cuivre

Produits :

- 2 L de solution de sulfate de cuivre ($(Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{aq}$) de concentration $C_{Cu^{2+ini}} = 1,0 \cdot 10^{-4} M$
- Solution, aqueuse, thiocyanate de potassium ($(K^+, SCN^-)_{aq}$) de concentration $C_{SCN^-} = 5 M$

Données : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059V$ à 298 K, M signifie mol.L⁻¹

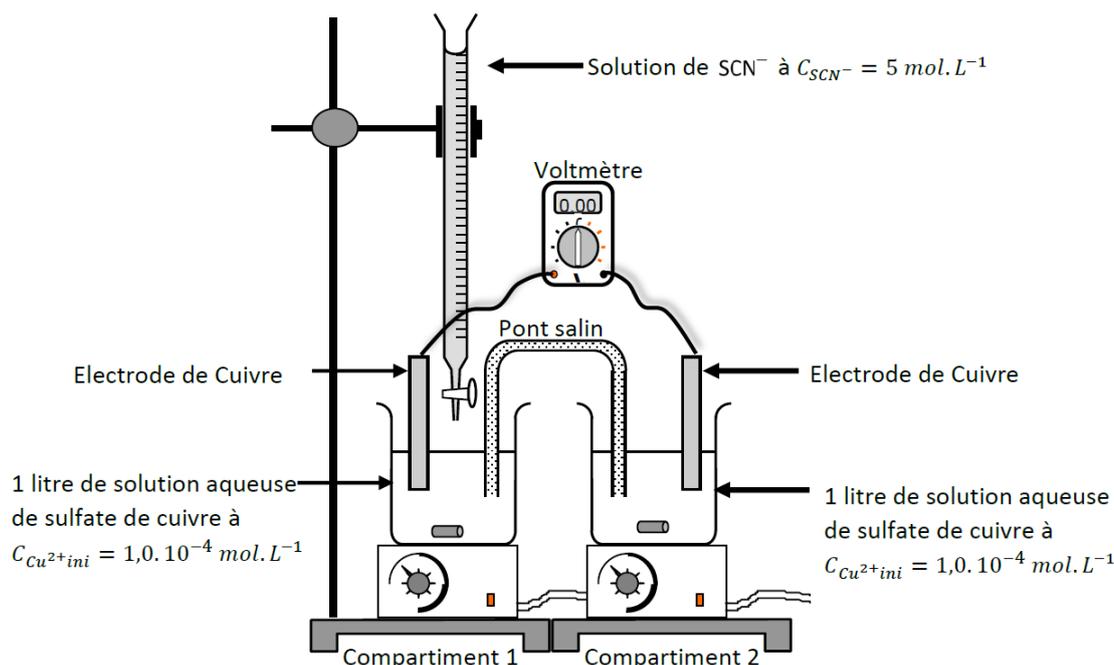


Figure 1: Montage expérimental de la pile de complexation (à 298 K, P = 1 atm).

À l'aide d'une burette, un volume V_{SCN^-} de la solution aqueuse de thiocyanate de potassium de concentration $C_{SCN^-} = 5 mol.L^{-1}$ est versé dans le compartiment 1. L'évolution de la mesure de f.e.m. ($\varepsilon = E_2 - E_1$) de la pile formée est mesurée pour différents ajouts de la solution du thiocyanate.

III-Rapport expérimental de la réaction de complexation

Le Tableau 1 présente les résultats obtenus à 298 K

QUESTIONS :

PARTIE 1

- Question 1 :** Apporter les informations pertinentes manquantes sur le graphe (voir annexe à rendre).
- Question 2 :** Écrire la réaction mise en jeu et justifiez pourquoi la mise en œuvre de cette réaction est appropriée pour déterminer quantitativement la variation de son enthalpie.
- Question 3 :** Écrire et justifier le bilan énergétique à mettre en œuvre pour accéder $\Delta_r \overline{H}_T^\circ$.
- Question 4 :** Poser un tableau d'avancement et calculer $\Delta_r \overline{H}_T^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Question 5 :** Établir la liste des différentes sources d'erreurs systématiques et aléatoires.
- Question 6 :** Justifier la validation ou non des approximations posées dans cette expérience et conclure.

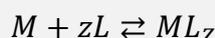
PARTIE 2

Pour vous aider !

L'effet de la dilution par l'addition de la solution du thiocyanate pourra être négligé et, la concentration des ions thiocyanate dans cette solution étant très élevée, il pourra être considéré que pour toutes les valeurs de volume de solution de thiocyanate ajoutée, l'ion thiocyanate est en large excès, après la formation de complexe $[\text{Cu}(\text{SCN})_z]^{2-z}$ dans le compartiment 1.

Question 1 :

- a) Donner la réaction de complexation se déroulant dans le compartiment 1 sous la forme :



Avec : - **M** : atome ou ion métallique et **L** : ligand ou agent complexant

- b) En vous aidant de l'équation précédente, écrire la constante d'équilibre correspondant à la constante de formation (K_f) de la réaction ayant lieu dans le compartiment 1.
- c) À partir de l'expression obtenue dans la question précédente, exprimer $[\text{Cu}^{2+}]_1$ (concentration en Cu^{2+} dans le compartiment 1) en fonction de K_f , $C_{\text{Cu}^{2+}\text{ini}}$, V_{SCN^-} et $V_{\text{Cu}^{2+}}$.
- d) Pour la demi-pile formée par l'électrolyte et le métal dans le compartiment 1, donner l'expression du potentiel E_1 , de manière littérale.
- e) Faire la même chose pour le compartiment 2, en exprimant le potentiel, sous la forme E_2 , de manière littérale.
- f) Écrire la relation existant entre ε (f.e.m.), K_f (constante de formation du complexe), z (l'indice de coordination du complexe) et $[\text{SCN}^-]$.
- g) Retrouver l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log K_f + z \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{C_{\text{SCN}^-} \cdot V_{\text{SCN}^-}}{V_{\text{Cu}^{2+}}} \right)$$

Question 2 : Montrer qu'il est possible, avec les résultats expérimentaux de déterminer graphiquement K_f et z . Tracer un graphique de la forme $\varepsilon = ax + b$ (linéaire). Exploiter ce graphique afin d'en déduire la valeur de z ainsi qu'une valeur approchée de K_f .

Tableau 1 :

V_{SCN^-} (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	18,0
ε (mV)	109	127	137	145	155	165

DOCUMENT à RENDRE AVEC VOTRE COPIE

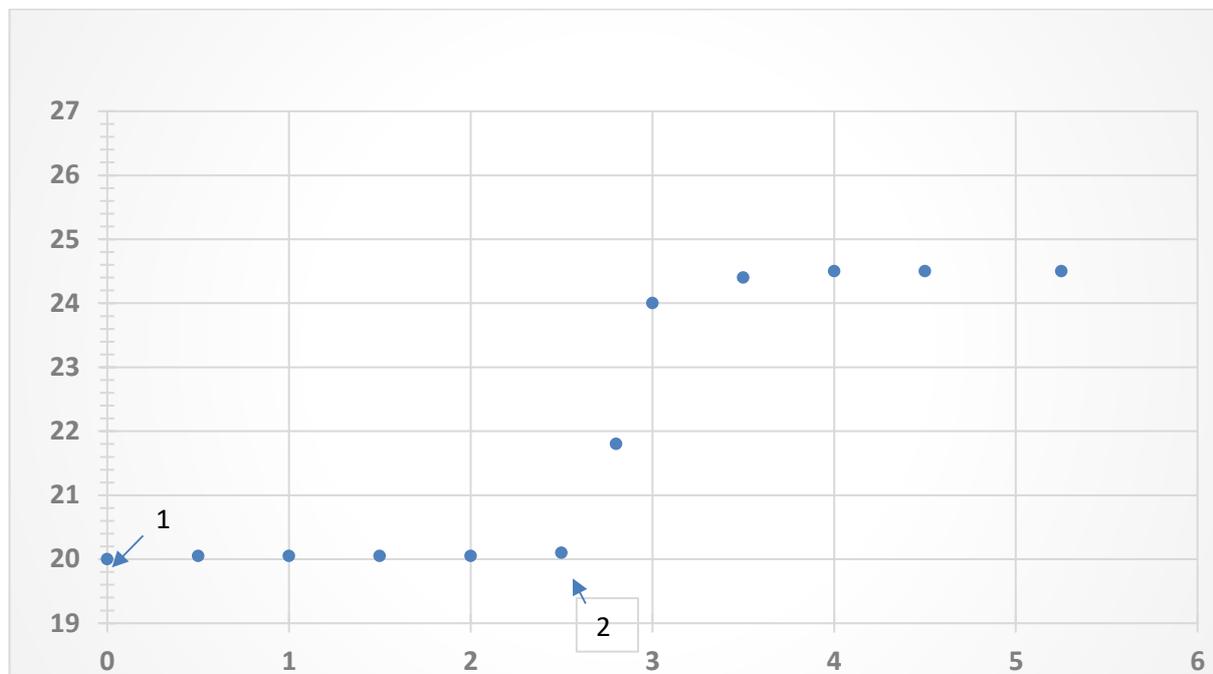
NOM :

GROUPE :

Prénom :

PARTIE 1

Graphe 1



- Au point 1, 250 mL de solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$)_{aq} sont introduits dans le calorimètre muni d'un thermomètre et un agitateur mis en route
- Au point 2, une quantité de 3,7043 g de poudre de Zinc est introduite, rapidement, dans le calorimètre

La fiche sécurité du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ présente les pictogrammes suivants :

Pictogrammes de danger



Question BONUS :

Que signifie ces pictogrammes et quelles précautions y sont associées ?

PARTIE 2

